N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

PARIS 6

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Alain BERMOND

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DANS LE TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM FONDU

Soutenue le 2 décembre 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	R.	BUVET	Président
	B.	TREMILLON	
Mme	J.	BARBIER	Examinateurs
MM.	R.	MOLINA	
	R.	ROSSET	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS 6

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Alain BERMOND

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DANS LE TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM FONDU

Soutenue le 2 décembre 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	R.	BUVET	Président
	B.	TREMILLON	
Mme	J.	BARBIER	Examinateurs
MM.	R.	MOLINA	
	R.	ROSSET	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé dans les Laboratoires du Service d'Etudes Analytiques, au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, sous la direction de M. le Professeur TREMILLON.

Je dois à son enseignement l'essentiel de ma formation scientifique. Son aide et ses conseils empreints de bienveillance m'ont permis d'aboutir à la conclusion de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie très vivement M. MOLINA qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. J'ai eu maintes fois l'occasion de mettre à profit ses conseils et d'apprécier son inlassable dévouement.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que m'a fait M. BUVET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, en acceptant d'être le Président de cette commission d'examen. Je lui adresse mes respectueux remerciements.

Que Mme BARBIER, Professeur à l'Université de Grenoble et M. ROSSET, Professeur à l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris, soient assurés de ma gratitute pour avoir bien voulu s'intéresser à cette étude et accepter aimablement de faire partie du Jury.

J'adresse également mes remerciements à M. DURAND, Maître de Conférence à l'Université de Montpellier, pour ses conseils et son attention bienveillante.

Que mes amis et mes collègues de laboratoire trouvent ici l'expression de ma sympathie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0011

RESUME

Les mélanges fondus chlorure d'aluminium-chlorure de sodium ont fait, depuis quelques années, l'objet de plusieurs études expérimentales. L'intérêt porté à ces sels fondus réside dans d'éventuelles applications industrielles (en particulier, ils pourraient être utilisés comme électrolytes pour l'électrodéposition de l'aluminium). D'autre part, ils permettent d'éclairer le concept acide-base dans le développement de la connaissance de la chimie des milieux fondus. Le travail que nous présentons porte sur les mélanges voisins de la composition équimoléculaire, correspondant au composé défini $NaAlCl_4$ et nous avons étudié, au moyen des techniques électrochimiques, le comportement chimique de plusieurs espèces dans ces solvants fondus à la température de 210°C.

Dans la première partie, nous rappelons la notion de solvoacidité qui s'applique fructueusement aux mélanges étudiés, dissociés à l'état liquide en Na^+ et $AlCl_4^-$. Cette notion repose sur l'équilibre d'autodissociation (ou système du solvant) de l'espèce $AlCl_4^-$ selon :

$$2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^- + Cl^-$$

Les activités des ions $Al_2Cl_7^-$ ou Cl^- dépendent de la composition du mélange $AlCl_3$ - NaCl. Par définition, les sels riches en $AlCl_3$ seront dits "acides" ; à l'opposé ceux riches en NaCl seront "basiques", le composé défini $NaAlCl_4$ étant "neutre".

L'acidité est mesurée par I'activité des ions chlorure ou plus simplement par la quantité

$$pCl = - \log [Cl^-], [Cl^-] \text{ exprimée en mol.kg}^{-1}$$

A 210°C, le domaine d'acidité que nous avons étudié est limité, pour les milieux basiques, par la solubilité de NaCl dans $NaAlCl_4$, ce qui correspond à pCl = 1,2 et pour les milieux acides, à une concentration de l'espèce $Al_2Cl_7^-$ égale à 1 $mol.kg^{-1}$, soit pCl = 5,1 (en se référant à la valeur de la constante K_i d'autodissociation déterminée par des mesures électrochimiques).

Expérimentalement, la mesure de l'acidité est réalisée au moyen d'une électrode d'aluminium, dont le potentiel à l'équilibre est lié à l'activité des ions chlorure.

Dans la suite de ce travail, tous nos résultats sont présentés et interprétés dans le cadre de ces définitions qui permettent d'expliciter l'influence de la composition du solvant sur le comportement chimique des solutés.

Dans cette première partie, nous exposons également les résultats d'une étude électrochimique du couple oxydo-réducteur Al/Al(III) qui définit la limite en réduction du domaine d'électroactivité. D'autre part, les problèmes posés par la qualité du chlorure d'aluminium commercial, ainsi que les procédés du traitement de purification du sel fondu, sont décrits.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'influence de l'acidité sur le comportement électrochimique des degrés

d'oxydation stables de deux éléments, le mercure et le cadmium. Une étude préalable nous a montré qu'on observe pour chacun de ces éléments deux états d'oxydation en solution qui sont Hg(I), Hg(II) et Cd(I), Cd(II). Nous avons ensuite étudié, au moyen des méthodes électrochimiques, les propriétés acide-base de ces différents cations. Dans le domaine d'acidité auquel ce travail est limité, nous avons mis en évidence, pour le mercure, les espèces Hg_2Cl_2, Hg_2Cl^+ et Hg_2^{2+} ainsi que $HgCl_2$ et $HgCl^+$, pour le cadmium Cd_2Cl^+, Cd_2^{2+} et $CdCl^+$ et Cd^{2+} ; leurs constantes de dissociation ont été déduites des courbes obtenues expérimentalement.

L'ensemble de ces résultats a été traduit, pour chaque élément, sous la forme d'un diagramme potentiel d'équilibre -pCl, représentant simultanément les propriétés oxydoréductrices (échange de l'électron) et les propriétés acide-base (échange de l'ion chlorure). Quelques unes des réactions prévisibles à partir de ces diagrammes ont été étudiées par voltampérométrie. Nous citerons, par exemple, l'oxydation du cadmium par l'ion mercurique.

Dans la troisième partie de ce travail nous avons déterminé le comportement acide-base de l'ion oxyde dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu. En raison du caractère hygroscopique du chlorure d'aluminium, cette espèce, que nous symboliserons par O(-II), peut être présente à des fortes teneurs. Elle est susceptible de jouer un rôle important, comme on l'a observé dans d'autres sels fondus, en affectant les propriétés chimiques des cations métalliques par formation d'oxydes ou de composés mixtes oxychlorures.

L'étape préalable de cette étude a été la mise en évidence d'un système indicateur de l'activité des ions oxyde . Les variations d'activité de O(-II) ont été obtenues par addition de carbonate de sodium qui est un donneur fort de O^{2-}. L'expérience, appuyée sur le tracé de courbes voltampérométriques et sur des mesures potentiométriques, a montré que l'oxydation d'une électrode de nickel conduisait à un dépôt formé de l'oxyde insoluble NiO et que, en conséquence, l'électrode du 2ème genre Ni/NiO était indicatrice de O(-II). Nous avons ainsi déterminé que le sel fondu contient une quantité d'ions oxyde importante, de l'ordre de 2.10^{-2} mol.kg^{-1}.

L'utilisation de l'électrode Ni/NiO et la réalisation de titrages potentiométriques acide-base ont permis de caractériser le comportement de l'ion oxyde et la forme sous laquelle il existe dans le sel fondu à 210°C. Deux équilibres schématisent son caractère de base forte :

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\ Cl^-$$

et $$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^-$$

L'espèce $AlOCl_2^-$ est elle-même une base faible selon

$$AlOCl_2^- \rightleftharpoons AlOCl + Cl^- \qquad pK_B = -\log K_B = 4,35$$

De plus, aux fortes concentrations de O(-II), apparaît un effet de saturation qui correspond à la précipitation de l'alumine Al_2O_3. La solubilité apparente de Al_2O_3 en fonction de l'acidité a été déduite des mesures expérimentales. Sa valeur la plus

faible est de l'ordre de 4.10^{-2} mol.kg^{-1} (soit 0,13 % en poids) en milieu acide de pCl = 4,5. Elle est supérieure à 1 mol.kg^{-1} en milieu basique de pCl = 1,2.

La connaissance des propriétés acide-base de l'ion oxyde permet la prévision qualitative de son influence sur le comportement des accepteurs de cet ion. Nous avons montré que la force des couples accepteur - donneur de O(-II) dépend étroitement de la valeur de l'acidité et que les milieux acides se traduisent, d'une manière générale, par une diminution apparente de la force de ces accepteurs.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié l'influence de la présence d'ions oxyde dans le sel fondu sur les propriétés oxydoréductrices de plusieurs systèmes.

Le premier est le système Ni/Ni(II). En l'absence d'ion oxyde, on observe l'ion Ni^{2+}, dont nous avons montré qu'il ne présente pas de propriétés acide-base. Ce couple oxydoréducteur n'est donc pas affecté par les variations d'acidité. Les résultats concernant le nickel sont également présentés sous la forme d'un diagramme potentiel d'équilibre-pCl, pour différentes valeurs de O(-II). On y retrouve le domaine de précipitation de l'oxyde NiO et le domaine d'existence de l'ion Ni^{2+} (en milieu acide ou aux faibles valeurs de $\left[O(-II)\right]$).

Le système O_2/O(-II) n'a pu être étudié expérimentalement car il n'est pas électroactif. Une estimation de son potentiel normal a été obtenue à partir de l'enthalpie de formation de l'oxyde NiO.

La valeur obtenue montre que l'oxygène n'oxyde pas les ions chlorure. L'influence de l'acidité sur les propriétés oxydoréductrices du couple $O_2/O(-II)$ a été déduite des propriétés acide-base de l'ion oxyde. Les résultats obtenus permettent la prévision quantitative de l'influence de l'ion oxyde sur le comportement chimique des cations métalliques. Nous avons montré que pour le mercure et le cadmium on ne peut observer la formation d'oxyde.

Enfin, le proton voit son comportement électrochimique modifié par la présence d'ions oxydes et nous avons vérifié par voltampérométrie la stabilité sous une pression partielle P_{H_2O} donnée, de l'espèce H_2O. Ces résultats ont été complétés par l'exploitation des données thermochimiques relatives aux corps purs. La stabilité de l'eau dans le sel fondu présente une grande importance pratique, puisqu'un mélange gazeux HCl + H_2O, à des pressions partielles convenablement choisies, fixe la concentration de O(-II). A titre d'exemple, le rapport des pressions partielles tel que $\log \frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2O}} = 2$ conduira à une teneur en ion oxyde de l'ordre de 10^{-10} mol.kg^{-1}.

Dans la conclusion de ce travail, nous avons montré que l'influence de la composition du mélange $AlCl_3$-NaCl, c'est à dire l'acidité, est le paramètre le plus important qu'il est nécessaire de connaître pour réaliser une étude approfondie de ces mélanges.

- SOMMAIRE -

CHAPITRE I - INTRODUCTION ET GENERALITES.

1.1 - Les mélanges fondus $AlCl_3$-NaCl.

1.2 - Théorie de l'acidité selon le système du solvant, appliquée à $NaAlCl_4$.

1.2.1. - Définition de l'acidité.

1.2.2. - Détermination expérimentale de pK_i et pCl_o.

1.3 - Expérimentation dans $NaAlCl_4$ fondu.

1.3.1. - Constitution du solvant ; sa manipulation.

1.3.2. - Problèmes de pureté. Traitements de purification.

1.3.3. - Applicabilité des techniques électroanalytiques.

1.4 - Caractéristiques électrochimiques de $NaAlCl_4$ fondu.

CHAPITRE II - INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE DEUX ELEMENTS METALLIQUES : MERCURE ET CADMIUM.DIAGRAMMES POTENTIEL D'EQUILIBRE -pCl.

2.1 - Introduction.

2.2 - Mise en évidence et étude des degrés d'oxydation stables du mercure et du cadmium.

2.2.1. - Mercure.

2.2.2. - Cadmium.

2.3 - Propriétés acides des cations. Diagrammes potentiel d'équilibre -pCl.

2.3.1. - Principes de la détermination.

2.3.2. - Exploitation des résultats.

2.3.3. - Diagrammes potentiel d'équilibre -pCl.

2.4 - Conclusion.

CHAPITRE III - LES IONS OXYDE DANS LE TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM FONDU.

3.1 - Introduction.

3.2 - Principes de l'analyse du comportement des ions oxyde.

3.2.1. - Etat des ions oxyde dissous.

3.2.2. - Couples accepteur donneur de O(-II).

3.2.3. - Influence de l'acidité.

3.3 - Etude expérimentale des propriétés chimiques de l'ion oxyde.

3.3.1. - Electrode indicatrice de O(-II).

3.3.2. - Basicité des ions oxyde.

3.3.3. - Solubilité de Al_2O_3 dans $NaAlCl_4$. Variation en fonction de l'acidité.

3.4 - Conclusions.

CHAPITRE IV - PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES LIEES A LA PRESENCE D'IONS OXYDE DANS LE TETRACHLORO-ALUMINATE DE SODIUM FONDU.

4.1 - Précipitation de l'oxyde de nickel, diagramme potentiel d'équilibre -pCl de cet élément.

4.1.1. - Principes de l'étude.

4.1.2. - Partie expérimentale.

4.1.3. - Interprétation des résultats.

4.1.4. - Diagramme potentiel d'équilibre -pCl relatif au nickel.

4.2 - Système oxydoréducteur de l'oxygène. Influence de l'acidité.

4.2.1. - Propriétés oxydantes de l'oxygène.

4.2.2. - Applications. Solubilité des oxydes métalliques.

4.3 - Influence de l'ion oxyde sur les propriétés chimiques du proton. Hydrolyse de $NaAlCl_4$.

4.3.1. - Etude du couple accepteur donneur H_2O/HCl.

4.3.2. - Etude du couple accepteur donneur OH^-/H_2O.

4.3.3. - Diagramme potentiel d'équilibre-acidité du proton.

4.3.4. - Applications ; hydrolyse du chloroaluminate et élimination de O(-II).

CONCLUSION GENERALE.

ANNEXES

I - Méthodes électrochimiques en régime de diffusion non stationnaire.

I.1 - Chronoampérométrie à potentiel constant.

I.1.1 - Application de cette méthode aux tracés de voltampérogrammes.

I.1.2 - Etude électrochimique de l'oxydation du nickel.

I.2 - Chronopotentiométrie.

II - Evaluation statistique de la précision des résultats.

III - Techniques expérimentales.

III.1 - Enceinte sèche.

III.2 - Appareillages et produits.

III.2.1 - Cellule de mesure - Régulation de température.

III.2.2 - Produits.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET GENERALITES

Les mélanges équimolaires halogénure d'aluminium - halogénure de sodium conduisent à la formation de composés définis qui, pour les quatre halogénures, ont pour formules : $NaAlCl_4$, $NaAlBr_4$, $NaAlI_4$ et $NaAlF_4$. Nous avons consacré ce travail à l'étude du premier de ces composés : $NaAlCl_4$.

1.1 - LES MELANGES FONDUS $AlCl_3$ - NaCl

Le diagramme de phases [1] [2] des mélanges $AlCl_3$-NaCl est représenté sur la figure 1. Le composé défini $NaAlCl_4$ fond sans décomposition, mais en limite de congruence, à 151°C. La pente du liquidus, du côté des milieux riches en NaCl, est très grande. Par conséquent, la solubilité de NaCl dans le composé défini est assez faible. Elle est de l'ordre de 5.10^{-2} mol. kg^{-1} à 175°C et de $6,5.10^{-2}$ mol.kg^{-1} à 210°C [3], ce qui correspond aux mélanges à moins de 51 moles % de NaCl. Au contraire, pour les mélanges plus riches en $AlCl_3$, il existe un entectique de composition 60 moles % $AlCl_3$ 40 moles % NaCl qui fond à plus basse température (105°C) que $NaAlCl_4$. A 175°C, la limite de solubilité de $AlCl_3$ dans $NaAlCl_4$ est atteinte pour une composition de 70 moles % de $AlCl_3$. Pour des températures supérieures à 190°C, on observe une zone de démixion.

Différentes études spectroscopiques [4] [5] ont établi la structure des phases liquides. Elles ont montré d'une part que le tétrachloroaluminate de sodium est totalement dissocié en deux ions Na^+ et $AlCl_4^-$, d'autre part que le chlorure de sodium

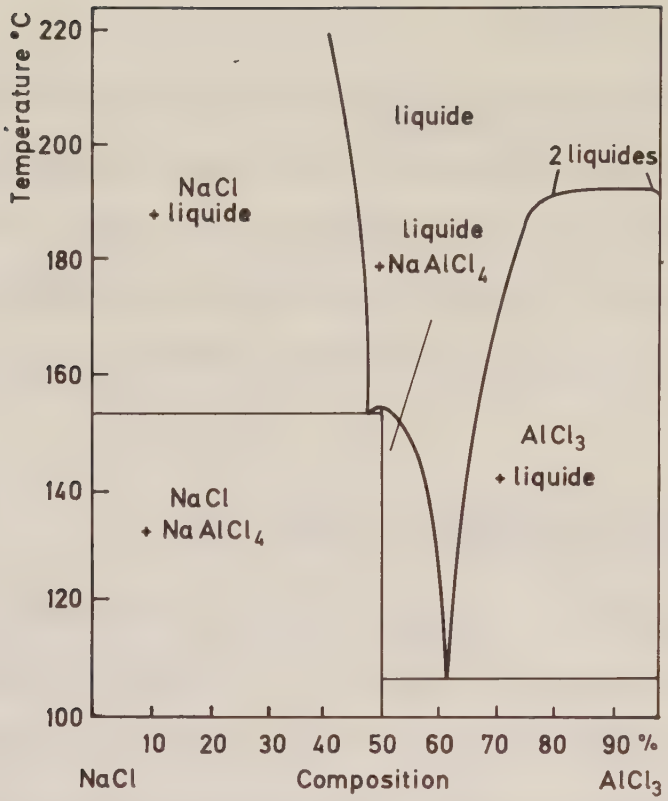

Fig. 1 .

Les mélanges $AlCl_3$-NaCl.

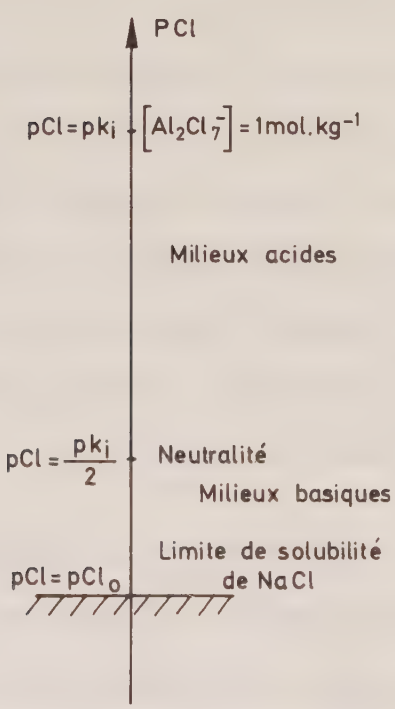

Fig. 2 .

Echelle d'acidité dans $NaAlCl_4$ fondu.

est dissous sous la forme Na^+ et Cl^-. En outre, la dissolution de $AlCl_3$ s'accompagne de l'apparition en solution des espèces $Al_2Cl_7^-$ et $Al_3Cl_{10}^-$. On peut attribuer la formation de ces espèces aux réactions suivantes :

$$AlCl_3 + AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^-$$

et

$$Al_2Cl_7^- + AlCl_3 \rightleftharpoons Al_3Cl_{10}^-$$

Nous avons étudié les mélanges ne contenant pas plus de 54 moles % de $AlCl_3$. Les références précédentes [4] [5] montrent qu'on peut alors négliger la présence de l'espèce $Al_3Cl_{10}^-$ et considérer que les différents mélanges conduisent à un solvant unique, totalement ionisé et contenant les solutés Cl^- et $Al_2Cl_7^-$ à des concentrations variables avec la composition du mélange mais restant relativement faibles : Pour 54 moles % de $AlCl_3$, on a en solution à 210°C, $[Al_2Cl_7^-] = 1$ mol.kg^{-1} [3].

Les raisons de l'intérêt manifesté pour ce solvant sont de plusieurs ordres. Sur la plan pratique par exemple, le solvant est un milieu permettant la préparation de l'aluminium. C'est ainsi que dans le procédé ALCOA [79], il est proposé de remplacer la préparation de l'aluminium à partir de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue (procédé Hall-Heroult) par l'électrolyse de $AlCl_3$ dissous dans des mélanges de chlorures alcalins. Le chloroaluminate fondu permet également l'étude et la mise en oeuvre de réactions organiques [6] [7] [8] [9] : on connait l'influence catalytique de $AlCl_3$ sur de nombreuses réactions de chimie organique. Sur le plan des raisonnements,

ce solvant permet le développement des réactions en solution dans les sels fondus. La théorie de la solvoacidité s'applique au tétrachloroaluminate de sodium fondu ; elle joue un rôle analogue à celle de Bröensted pour les solutions aqueuses ou les solvants amphiprotoniques [10] . En effet, le comportement chimique d'un ion dépend de la composition du mélange $AlCl_3$-NaCl, c'est à dire de l'acidité du milieu. Les propriétés acide - base de l'élément considéré entrainent une modification de son comportement électrochimique avec l'acidité. L'étude de cette influence se traduira par la détermination de constantes d'acidité, de potentiels normaux apparents. On pourra ainsi classer les différents éléments du point de vue de leur réactivité dans le sel fondu.

La suite de ce chapitre sera consacrée à un rappel des définitions et des principaux résultats expérimentaux publiés et qui sont liés à la théorie de la solvoacidité. Nous exposerons en outre les modalités du traitement de purification du sel fondu ainsi que les résultats de l'étude électrochimique de ce solvant.

1.2 - THEORIE DE L'ACIDITE SELON LE SYSTEME DU SOLVANT APPLIQUE A $NaAlCl_4$ FONDU.

1.2.1. - Définition de l'acidité.

Une conception généralisée de l'acidité a été introduite en liant la définition des acides et des bases à une propriété caractéristique du solvant : l'autodissociation de ses molécules, qu'on appelle habituellement système du solvant. Selon Franklin [11] , la définition générale de l'acidité selon le système du solvant, consiste à considérer que les donneurs de l'anion libérés par la dissociation d'une molécule du solvant sont des bases. A l'inverse, les accepteurs de cet anion sont des acides.

Du fait de l'existence simultanée dans notre milieu fondu des trois espèces $Al_2Cl_7^-$, $AlCl_4^-$ et Cl^-, on considèrera une réaction de dissociation de $AlCl_4^-$ selon l'équilibre

$$2AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^- + Cl^-$$

Cet équilibre est caractérisé par une constante K^*, donnée par la loi l'action de masse

$$K^* = \frac{a_{Cl^-} \cdot a_{Al_2Cl_7^-}}{a^2_{AlCl_4^-}}$$

où a_X représente l'activité de l'espèce X.

En suivant le schéma donné par la définition de Franklin, nous adopterons pour le tetrachloroaluminate de sodium les conventions suivantes :

une "base" sera un donneur de la particule Cl^-

un "acide" sera un accepteur de cette même particule.

Un couple acide base est alors défini par l'équilibre

$$\text{"Acide"} + Cl^- \rightleftharpoons \text{"Base"}$$

Pour montrer que la particule mise en jeu, est l'ion chlorure, on peut employer les termes "chloroacide" et "chlorobase". D'une manière générale, nous ne ferons pas usage de ces vocables.

A un équilibre acide-base, on associe une constante apparente

$$K_B = \frac{[\text{Acide}]\,[Cl^-]}{[\text{Base}]}$$

avec $pK_B = -\log K_B$

où $[X]$ représente la concentration de l'espèce X, exprimée en $mol.kg^{-1}$. Cette constante K_B caractérise le pouvoir accepteur de l'acide. Selon les définitions précédentes, on est amené à attribuer aux cations métalliques, un caractère acide, suivant l'équilibre

$$M^+ + nCl^- \rightleftharpoons MCl_n^{(1-n)}$$

Par exemple à 210°C, l'ion mercureux est un acide faible [13] suivant :

$$Hg_2^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftarrows Hg_2\,Cl_2 \text{ avec } pK_B \# 8$$

A l'opposé, les anions tels que F^- où O^{2-} sont des bases [14] suivant :

$$F^- + 2AlCl_4^- \rightleftarrows Al_2Cl_6\,F^- + 2\,Cl^- \quad \text{avec } pK_B = 3{,}5 \text{ à } 210°C$$

$$\text{et } O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftarrows AlOCl_x^{1-x} + (4-x)Cl^-$$

L'acidité dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu sera caractérisé par la mesure de l'activité des ions chlorure. En admettant que le coefficient d'activité de cet ion est constant, l'acidité sera définie par la grandeur

$$pCl = -\log[Cl^-]$$

où $[Cl^-]$ est exprimée en $mol.kg^{-1}$

Dans ce qui suit, le mélange $NaCl\text{-}AlCl_3$ de composition 54 moles % de $AlCl_3$ constituera le milieu le plus acide. On peut considérer que, dans ces conditions, l'activité de $AlCl_4^-$ et les coefficients d'activité des ions $Al_2Cl_7^-$ et Cl^- restent sensiblement constants [12]. On remplacera alors la constante K^* par une constante K_i :

$$K_i = [Cl^-]\,[Al_2Cl_7^-] \qquad (mol^2.kg^{-2})$$

Nous avons symbolisé sous la forme d'une échelle d'acidité -représentée sur la figure 2- l'ensemble des notions liées à la définition de l'acidité. Pour établir cette échelle à une température donnée, deux grandeurs doivent être déterminées expérimentalement :

$$pK_i = -\log K_i$$

$$pCl_o = -\log[Cl_o^-]$$

où $[Cl_o^-]$ correspond à la solubilité de NaCl dans $NaAlCl_4$; selon les définitions adoptées, pCl_o sera le milieu le plus basique.

On remarquera que l'on peut caractériser un couple acide base par la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}][Al_2Cl_7^-]}$$

Les constantes K_A et K_B sont liées au produit ionique K_i par la relation

$$pK_A + pK_B = pK_i$$

1.2.2. - Détermination expérimentale de pK_i et pCl_o.

La détermination électrochimique des deux constantes peut être faite à partir d'un système oxydo-réducteur mettant en jeu les ions Cl^- ou $Al_2Cl_7^-$ et pour lequel on observe une variation des propriétés oxydoréductrices en fonction de l'acidité.

Dans le sel fondu considéré, le couple Al/Al(III) répond à ces caractéristiques. En effet en milieu riche en ions Cl^-, c'est à dire basique, l'oxydation de l'aluminium sera schématisée par la réaction

$$Al(s) + 4\ Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^- + 3e^-$$

Au contraire, en milieu riche en ions $Al_2Cl_7^-$, c'est à dire en milieu acide, on écrira

$$Al(s) + 7AlCl_4^- \rightleftharpoons 4\ Al_2Cl_7^- + 3e^-$$

Si les systèmes sont réversibles, le potentiel d'équilibre d'une électrode d'aluminium est fonction de l'acidité, car on écrit :

en milieu basique

$$E_{eq} = E_1^\circ - 2{,}3 \frac{RT}{3F} \log \left[Cl^-\right]^4$$

en milieu acide

$$E_{eq} = E_2^\circ + 2{,}3 \frac{RT}{3F} \log \left[Al_2Cl_7^-\right]^4$$

La différence $E_1^\circ - E_2^\circ$ est liée à K_i par la relation

$$E_2^\circ - E_1^\circ = 2{,}3 \cdot \frac{4\ RT}{3F}\ pK_i$$

Les valeurs E_1° et E_2° sont calculées à partir des transformées logarithmiques $\log\left(1 - \frac{q}{qo}\right)$ et $\log\left(\frac{q}{qo} - 1\right)$ de la courbe de titrage de la base forte Cl^- par l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ (ou inversement)

où q_o représente le nombre d'équivalents acide fort, exprimés en $mol.kg^{-1}$, introduits au point équivalent,

et q le nombre d'équivalents acide fort en un point quelconque de la courbe de titrage.

Le titrage est suivi par potentiométrie à courant nul, au moyen d'une électrode indicatrice d'aluminium. L'allure de la courbe de titrage ainsi que celle des transformées logarithmiques confirment l'existence des systèmes redox schématisés plus haut. De plus à condition que le mélange initial soit le plus basique ($pCl = pCl_o$) on voit que q_o représente la solubilité de NaCl dans $NaAlCl_4$ fondu.

La détermination expérimentale de pK_i et pCl_o a fait l'objet de plusieurs publications [3] [12] [15] [16] [17]. Nous avons représenté sur la figure 3, une courbe de titrage de Cl^- par $Al_2Cl_7^-$ que nous avons obtenue à 210°C. Dans ce cas, l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ est introduit par oxydation électrochimique d'une électrode d'aluminium selon la réaction

$$Al(s) + 7\ AlCl_4^- - 3e^- \rightleftharpoons 4\ Al_2Cl_7^-$$

Le rendement de cette oxydation étant de 100 %, le calcul fournit le nombre d'équivalents acide fort $Al_2Cl_7^-$ en fonction du temps et de l'intensité, soit :

$$q = \frac{4}{3}\ \frac{I_o \cdot t}{F}$$

Nous avons regroupé dans le tableau I les résultats obtenus par nous mêmes et d'autres auteurs, à la température de 210°C.

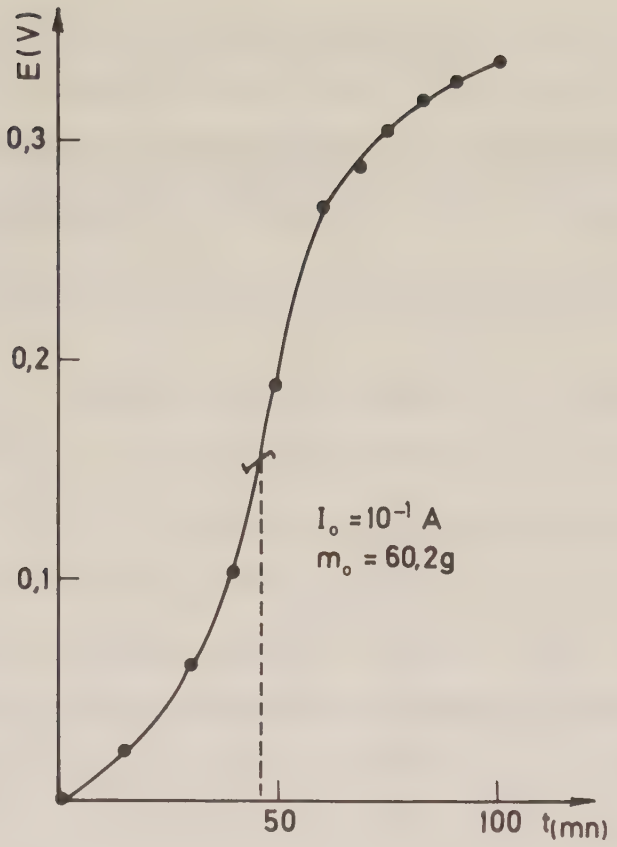

Fig. 3.

Titrage potentiométrique de la base forte Cl^- par l'acide fort $Al_2Cl_7^-$, à 210°C. (électrode indicatrice d'aluminium)

$Cl^- + Al_2Cl_7^- \rightleftharpoons 2\ AlCl_4^-$

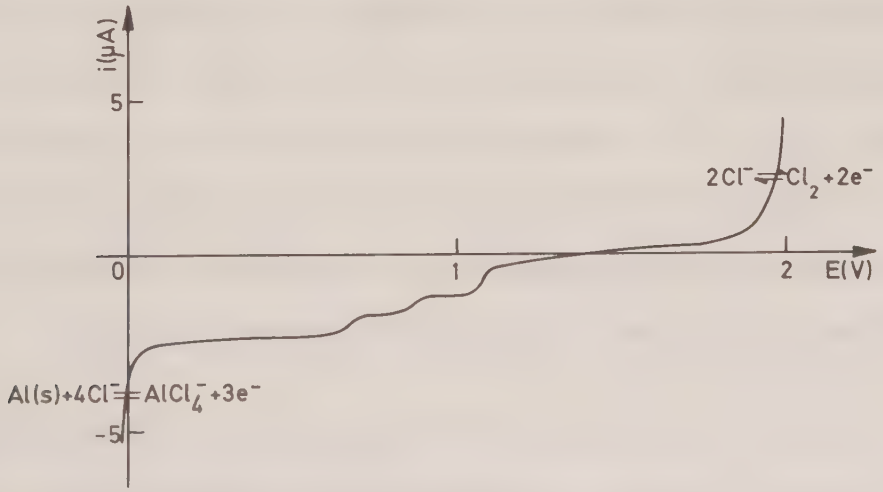

Fig. 4.

Courants résiduels à une électrode de graphite (s = 10 mm^2) en milieu basique (pCl = 1,20).

Tableau I

- Comparaison des différentes valeurs expérimentales de pK_i et pCl_o (solubilité de NaCl) à t =210°C.

Ce travail	$pCl_o = 1,19 \pm 0,02$	$(mol.kg^{-1})$
	$pK_i = 5,1 \pm 0,1$	$(mol^2.kg^{-2})$
Ref. 3	$pCl_o = 1,12 \pm 0,02$	$(mol.kg^{-1})$
	$pK_i = 5,00 \pm 0,05$	$(mol^2.kg^{-2})$
Ref. 15	$pCl_o = 1,18$	$(mol.kg^{-1})$
	$pK_i = 5,3 \pm 0,1$	$(mol^2.kg^{-2})$

Ce tableau met en évidence une bonne concordance entre ces différentes valeurs expérimentales, quel que soit le mode d'obtention de la courbe de titrage. Au contraire des deux premières références, la dernière a trait à une courbe de titrage de la base forte Cl^- obtenue par des additions successives de chlorure d'aluminium. Ce procédé est en principe moins sûr que l'oxydation électrochimique d'une électrode d'aluminium et pose le problème de la pureté du réactif titrant $AlCl_3$.

En conclusion, la détermination de pK_i et pCl_o peut être effectuée à partir de mesures électrochimiques. Ces deux grandeurs sont nécessaires à l'établissement d'une échelle d'acidité pour une température donnée. Leur connaissance nous

permettra d'appliquer la théorie de la solvoacidité au tétrachloroaluminate de sodium fondu. Dans la suite de ce travail, les résultats obtenus seront présentés et interprétés dans le cadre de cette théorie.

1.3 - EXPERIMENTATION DANS $NaAlCl_4$ FONDU.

1.3.1. - Constitution du solvant ; sa manipulation.

Le chlorure d'aluminium présente un caractère hygroscopique marqué. Il s'hydrate très rapidement à l'air et s'hydrolyse avec dégagement de vapeurs de chlorure d'hydrogène. Ceci entraîne un premier inconvénient: Il n'est pas possible de préparer un mélange $AlCl_3$-NaCl de composition rigoureusement connue car la masse de chlorure d'aluminium est toujours estimée par défaut. Pour limiter l'hydrolyse, nous avons effectué le mélange et le broyage des deux sels sous atmosphère sèche. La description de l'ensemble utilisé pour ces manipulations figure en annexe.

1.3.2. - Problème de pureté. Traitements de purification.

L'hydrolyse de $AlCl_3$ apporte un second inconvénient : on observe lors des tracés de courbes voltampérométriques la vague de réduction du proton. On peut cependant s'en affranchir en éliminant le proton sous forme HCl par un balayage prolongé de gaz inerte [18].

Lorsqu'on prépare un mélange des deux sels, on obtient à la fusion un liquide de coloration jaune qui, à 210°C, vire rapidement au brun foncé, ce qui empêche toute observation visuelle de réactions chimiques. De plus, le tracé des courbes $i = f(E)$ montre la présence en réduction de plusieurs autres vagues que celle du proton. Plusieurs facteurs exercent une influence sur l'apparition de cette coloration brune. En premier lieu la température : plus celle ci est élevée, plus le noircissement du sel fondu est rapide. En second lieu, l'acidité joue

un rôle important. Par exemple, les milieux très acides (65 moles % $AlCl_3$ ou plus) donnent des mélanges fondus incolores.

Une explication de ce phénomène a été donnée, en premier, par T. Munday [19] et reprise par d'autres auteurs [20] [21] . Selon ces auteurs, le chlorure d'aluminium contiendrait des impuretés organiques dont la pyrolyse serait à l'origine de la coloration. A notre sens, les observations précédentes s'expliquent par la présence d'impuretés métalliques dans le chlorure d'aluminium. Nous avons réalisé différentes analyses par polarographie à impulsions ou par spectrographie d'émission sur des échantillons de $AlCl_3$ ou de $NaAlCl_4$; elles ont montré la présence de cuivre, de fer et de nickel à des concentrations voisines de 10^{-6} mol.kg^{-1}. Cette constatation permet de comprendre l'origine des vagues de réduction observées dans les courants résiduels (figure 4). Elle explique également, au moins partiellement, l'influence de l'acidité. En effet, les cations métalliques n'existeront pas sous la même forme ionique en milieu basique ou en milieu acide, ce qui conduira à une différence de coloration entre deux milieux d'acidités différentes.

Pour les raisons que nous avons énumérées, il est nécessaire de mettre au point un procédé de purification. Les critères qui nous guideront pour juger de l'efficacité d'un traitement seront d'une part, l'aspect du sel fondu en milieu basique, d'autre part les intensités des courants résiduels obtenus par voltampérométrie à une même électrode.

a) <u>méthodes physiques de purification</u>.

Un premier type de méthode que nous avons mise en

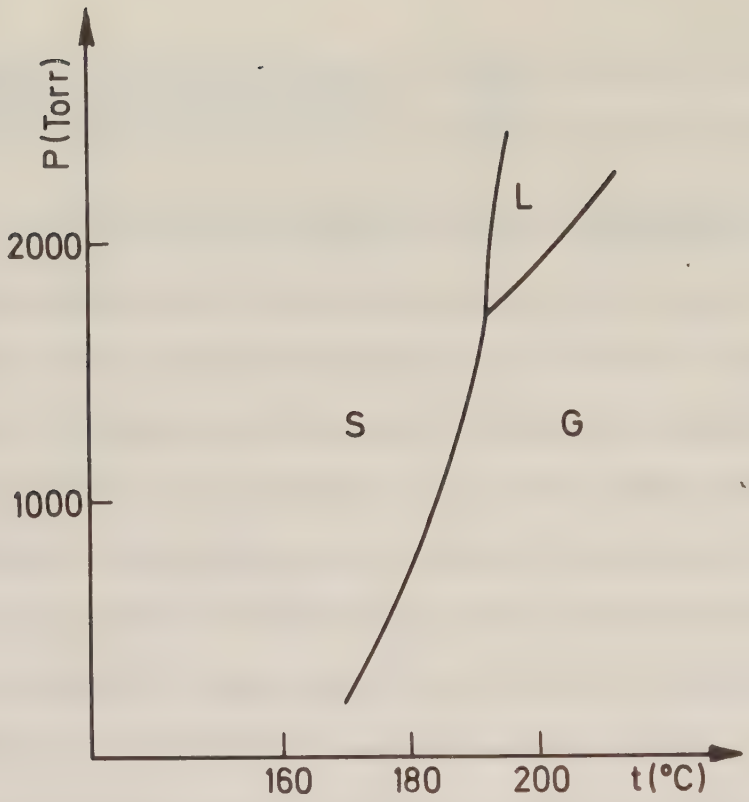

Fig. 5 .

Diagramme d'état du chlorure d'aluminium.

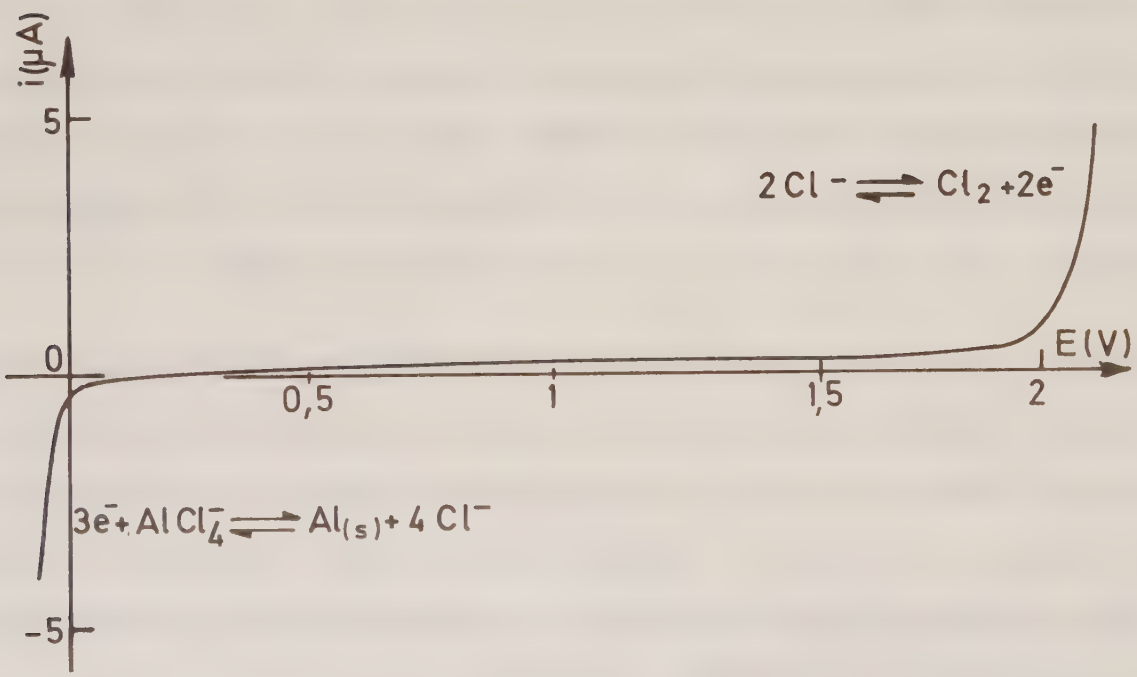

Fig. 6 .

Courants résiduels à une électrode de graphite (s = 10 mm^2) après purification électrolytique du mélange fondu (pCl = 1,20).

oeuvre repose sur l'obtention de vapeur de chlorure d'aluminium. Dans les conditions normales de pression, ce corps est sublimé à 180°C. Son diagramme d'état est représenté sur la figure 5. Il est également possible de préparer des quantités pondérables de chlorure d'aluminium à partir des mélanges riches en $AlCl_3$ pour lesquels on constate expérimentalement que les tensions de vapeur sont très élevées.

Ces méthodes et plus particulièrement la sublimation directe donnent des résultats médiocres, selon les critères que nous avons adoptés. Il ne parait donc pas possible de réaliser, par une méthode physique, la séparation des impuretés métalliques de $AlCl_3$.

b) purification sous pression.

Cette méthode est décrite dans la littérature [22]. La réaction mise en jeu est une réduction par l'aluminium métal. Il est possible que l'espèce Al^+, dont l'existence semble établie [23] à [28], soit une étape intermédiaire de cette réaction.

Le mélange $AlCl_3$ + Al est chauffé dans un tube de verre scellé à 230°C. Il s'établit l'équilibre

$$2\ AlCl_{3(l)} \rightleftharpoons Al_2Cl_{6(g)}$$

On calcule qu'à cette température la plus grande partie de $AlCl_3$ sera dans la phase liquide. La réaction de réduction a donc lieu entre la phase liquide et la phase solide (Al). Ce procédé donne des résultats convenables selon nos critères.

Cependant, nous l'avons abandonné pour ses inconvénients : risques d'explosion (car la pression PAl_2Cl_6 atteint une valeur de l'ordre de 5 atm) et durée du traitement trop importante (7 à 10 jours).

c) purification électrolytique.

On procède ici à une réduction électrochimique à intensité constante entre deux électrodes d'aluminium [29] . Ce traitement présente l'avantage d'être réalisé sur le mélange fondu et de ne pas changer (ou très peu) sa composition. En effet les deux principales réactions électrochimiques sont

à l'anode $\quad Al_{(s)} + 4\ Cl^- \rightleftarrows AlCl_4^- + 3e^-$

à la cathode $\quad AlCl_4^- + 3e^- \rightleftarrows Al_{(s)} + 4\ Cl^-$

Le mécanisme mis en jeu est la réduction électrochimique des impuretés électroactives à l'état de dépôt sur la cathode d'aluminium. Pour éviter l'introduction d'impuretés, on utilise une anode en aluminium très pur. Le traitement donne des résultats satisfaisants selon nos critères. Il semble donc que les deux phénomènes, aspect du sel fondu et courants résiduels, soient liés : à des intensités élevées de courants résiduels, il correspond une coloration brune du sel fondu.

Le traitement permet d'obtenir en peu de temps (20 heures environ) un sel limpide et des intensités de courants résiduels très faibles (figure 6). Il faut cependant noter que cette purification n'élimine pas l'ion oxyde dissous. Il est donc vraisemblable compte tenu du caractère hygroscopique de

$AlCl_3$ que le sel fondu contient une quantité notable d'ion oxyde. Cette constatation est importante car cet ion est susceptible de modifier le comportement chimique de certains ions par formation d'oxydes ou d'oxychlorures comme nous le verrons plus loin.

1.3.3. - Applicabilité des techniques électroanalytiques.

a) généralités.

Dans la suite de ce travail, tous les potentiels seront exprimés par rapport à une même référence, donnée par le potentiel d'équilibre d'une électrode d'aluminium en présence du sel fondu saturé de chlorure de sodium. Par rapport à cette référence, le potentiel pris par une électrode d'aluminium sera donné par la relation :

$$E_{eq} = \frac{4}{3} \frac{2,3\ RT}{F} (pCl - pCl_o)$$

On voit que l'emploi d'une électrode indicatrice d'aluminium offre la possibilité de réaliser la mesure de l'acidité.

L'étude des propriétés chimiques d'un élément peut être entreprise à l'aide des méthodes électrochimiques en régime de diffusion non stationnaire telles que la voltampérométrie à variation linéaire de potentiel et la chronopotentiométrie. Nous avons vérifié la validité de ces méthodes, pour la première sur le système redox H^+/H_2, pour la seconde sur le couple Al(III)/ Al.

b) étude chronopotentiométrique de Al(III)/Al.

En milieu basique, l'oxydation de l'aluminium est schématisée par la réaction

$$Al_{(s)} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^- + 3e^-$$

L'oxydation électrochimique de l'aluminium sera donc limitée par la diffusion des ions Cl^-. En supposant le système réversible, l'équation théorique des courbes chronopotentiométriques relatives à cette réaction, sera de la forme [30] [31] [32] [33]

$$E = E^\circ + 2{,}3\ \frac{RT}{3F} \log \left(\frac{\tau^{1/2}}{[Cl^-]} \right)^4 + 2{,}3\ \frac{RT}{3F} \log \frac{1}{(\tau^{1/2} - t^{1/2})^4}$$

Les figures 7 et 8 présentent l'une des courbes expérimentales obtenues, ainsi que sa transformée linéaire selon l'équation précédente. Nous avons regroupé dans le tableau II les résultats obtenus pour différentes valeurs de l'intensité et de la concentration des ions Cl^-, ainsi que la valeur du coefficient de diffusion D_{Cl^-} des ions Cl^-, que nous avons déduite de ces mesures.

En milieu acide, la réduction de Al(III) a lieu selon la réaction

$$4\ Al_2Cl_7^- + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)} + 7\ AlCl_4^-$$

La réaction électrochimique sera limitée par la diffusion des ions $Al_2Cl_7^-$. On attribuera aux courbes chronopotentiométriques l'équation théorique suivante

$$E = E'^\circ + 2{,}3\ \frac{RT}{3F} \log \left(\frac{\tau^{1/2}}{[Al_2Cl_7^-]} \right)^4 + 2{,}3\ \frac{RT}{3F} \log (\tau^{1/2} - t^{1/2})^4$$

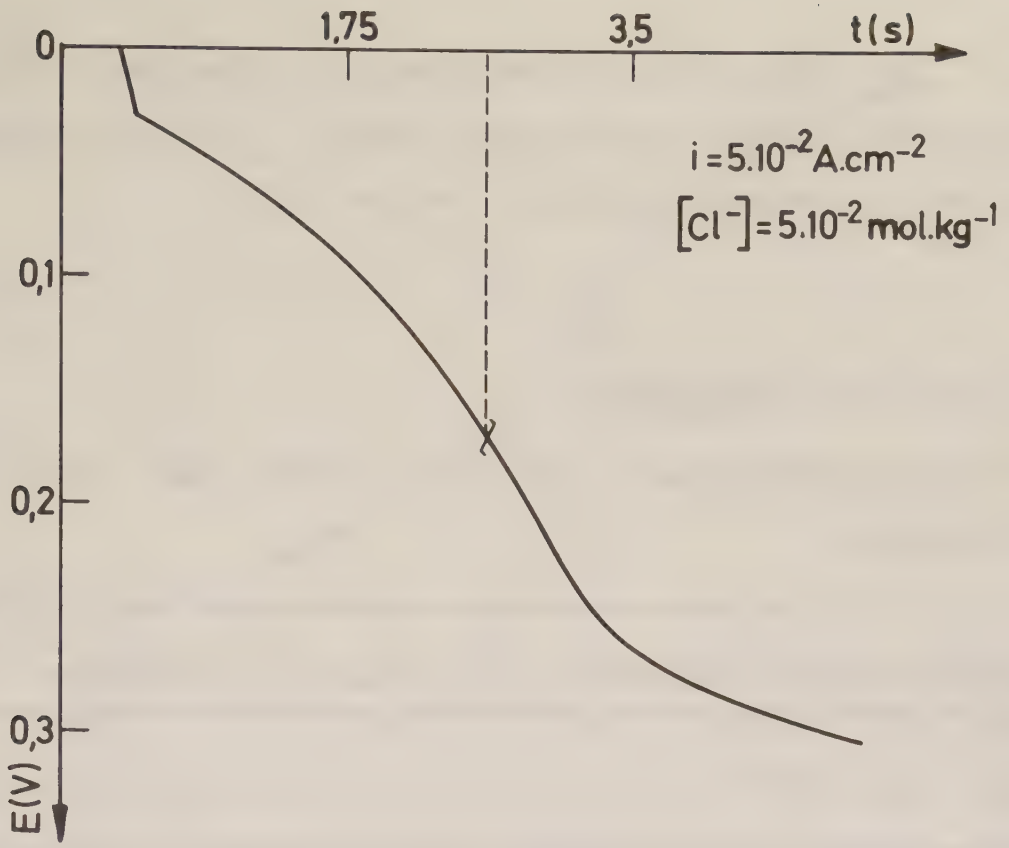

Fig. 7.

Courbe chronopotentiométrique relative à l'oxydation d'une électrode d'aluminium.

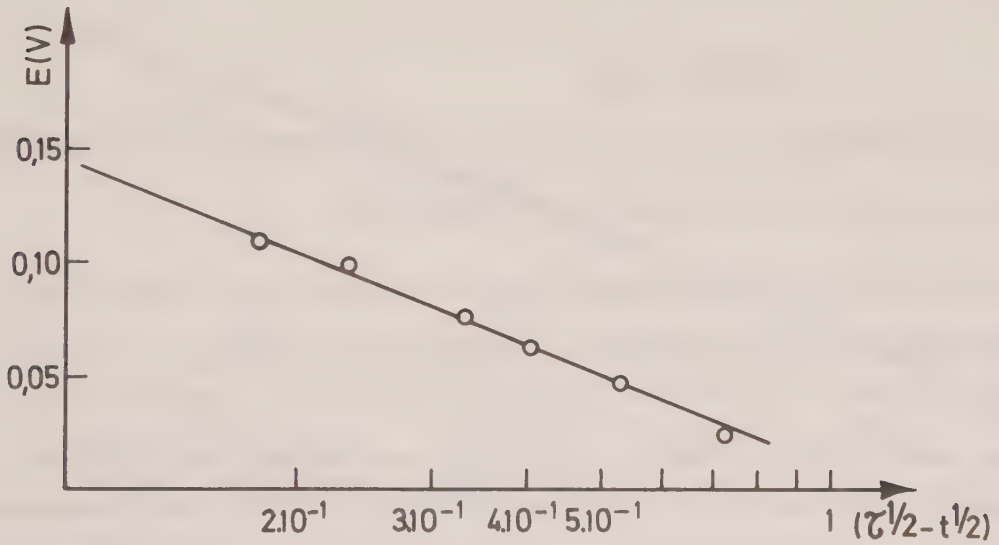

Fig. 8.

Vérification de la réversibilité du système Al/Al(III), en milieu basique.

Les figures 9 et 10 représentent l'une des courbes obtenues ainsi que sa transformée linéaire ; les résultats numériques sont regroupés dans le tableau III.

TABLEAU II

Etude de l'oxydation de Al en milieu basique, par chronopotentiométrie.

Réaction électrochimique	$Al_{(s)} + 4\ Cl^- \rightleftarrows AlCl_4^- + 3e^-$
$\frac{i\ \tau^{1/2}}{C}$ $(A.s^{1/2}.Mol^{-1}.cm)$	$(5,6 + 0,5)\ 10^{+2}$
Pente de $E = f(\log(\tau^{1/2} - t^{1/2}))$	133 mV (val. théorique 127 mV)
D_{Cl^-} $(cm^2.s^{-1})$	$(5 \pm 0,4)\ 10^{-6}$

TABLEAU III

Etude de la réduction de Al(III) à une électrode d'aluminium en milieu acide, par chronopotentiométrie.

Réaction électrochimique	$4Al_2Cl_7^- + 3e^- \rightleftarrows Al_{(s)} + 7\ AlCl_4^-$
$\frac{i\ \tau^{1/2}}{C}$ $(A.s^{1/2}.Mol^{-1}.cm)$	$(3,9 \pm 0,2)\ 10^{+2}$
Pente de $E = f(\log(\tau^{1/2} - t^{1/2}))$	140 mV (val. théorique 127 mV)
$D_{Al_2Cl_7^-}$ $(cm^2.s^{-1})$	$(3,1 \pm 0,2)\ 10^{-6}$

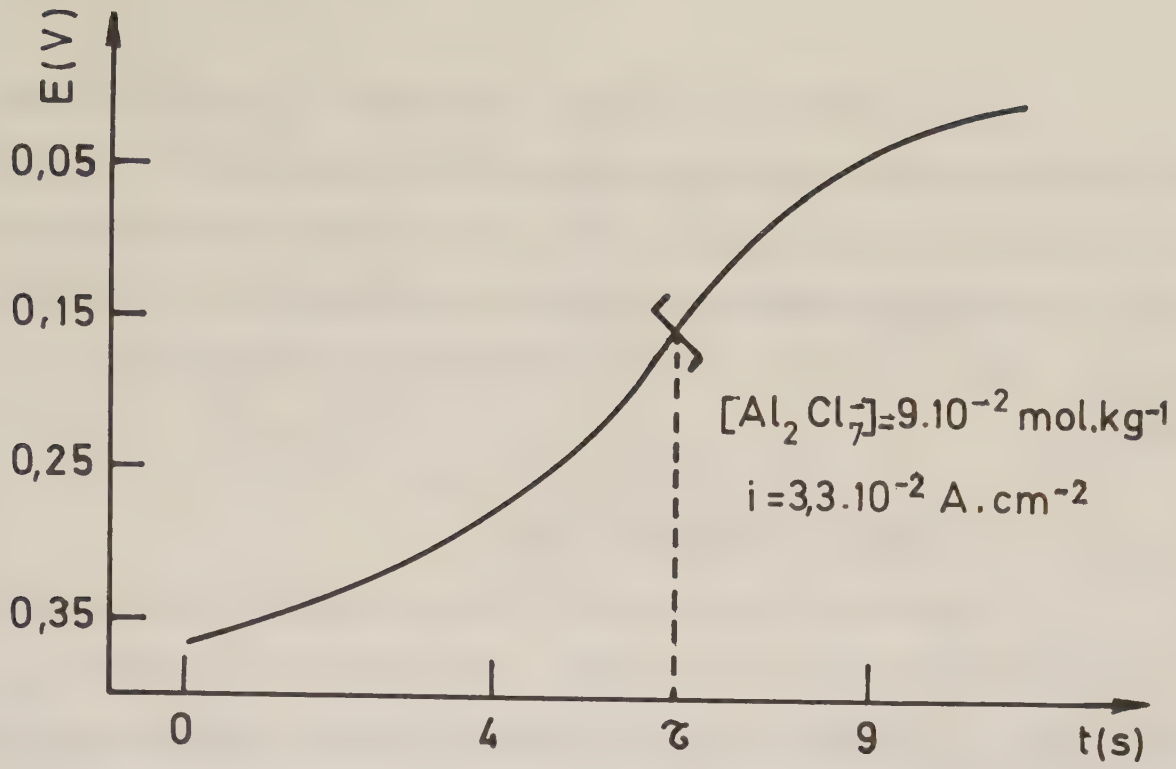

Fig. 9 .

Courbe chronopotentiométrique relative à la réduction de l'ion $Al_2Cl_7^-$.

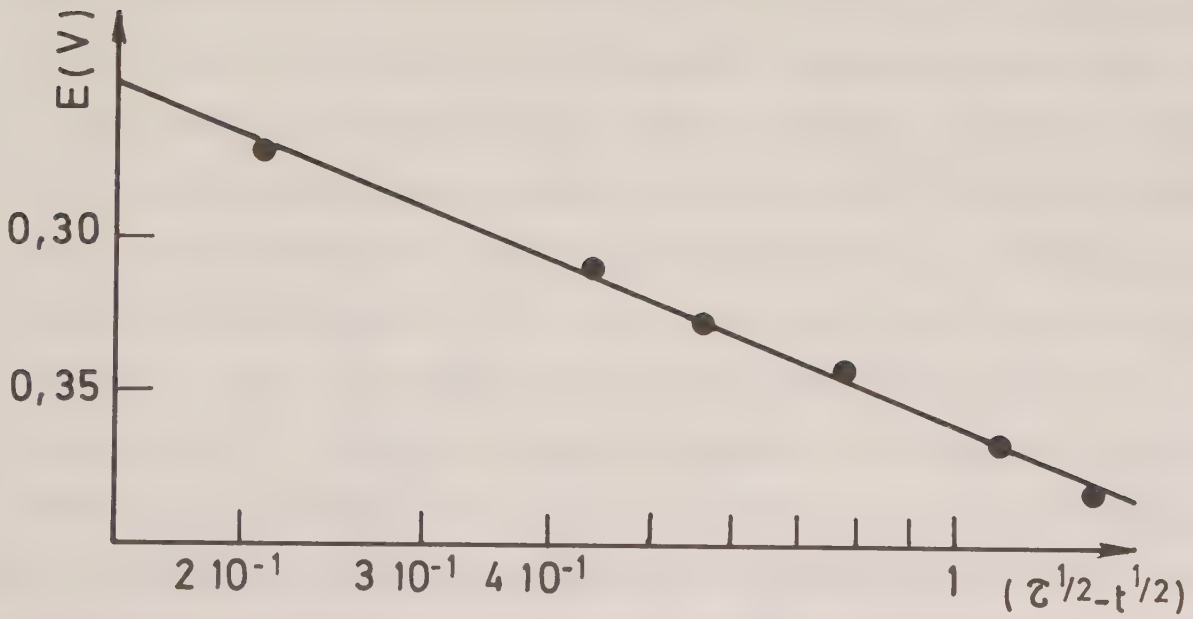

Fig. 10 .

Vérification de la réversibilité du système Al/Al(III) en milieu acide.

Ces différents résultats confirment la réversibilité des systèmes oxydo-réducteurs Al/Al(III) et montrent la validité des hypothèses qui ont conduit à la détermination expérimentale de pKi et pCl_o. En outre, la valeur du coefficient de diffusion $D_{Al_2Cl_7^-}$ est voisine de celle trouvée par Mamantov [80] à 175°C.

c - étude du système H^+/H_2.

L'hydrolyse de $AlCl_3$ se traduit par la présence dans les courants résiduels de la vague de réduction du proton (HCl) [18] . Nous avons repris l'étude de cette espèce par voltampérométrie à variation linéaire du potentiel. Les courbes obtenues par cette méthode présentent des caractéristiques qui permettent de juger de la réversibilité du système étudié [31] [34] [35] . En particulier, si le système est réversible, les potentiels correspondant au maximum de la courbe de réduction et à celui de la courbe d'oxydation doivent être séparés d'une valeur Δ Ep. A 210°C, la valeur théorique de cet écart est Δ Ep = 107 mV [35] . On obtient expérimentalement pour le système étudié à une électrode de platine, une différence de l'ordre de 100 mV. Ces valeurs voisines nous permettent de conclure à la réversibilité du système électrochimique H^+/H_2. L'une des courbes obtenues est représentée sur la figure 11. Nous avons vérifié de plus que la hauteur du pic de réduction (ou d'oxydation) est proportionnelle à la racine carré de la vitesse de variation du potentiel (figure 12), conformément aux lois de la diffusion. Nous étudierons les propriétés acides du proton, au moyen de cette méthode. Le potentiel correspondant au maximum

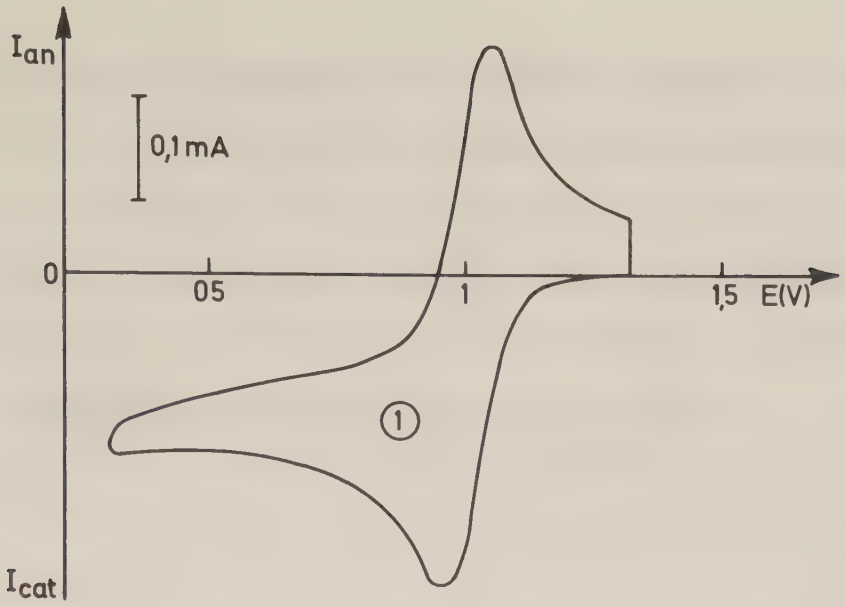

Fig. 11 .

Système HCl/H_2 à une électrode de platine. (Voltampérométrie à variation linéaire du potentiel ; $\frac{dE}{dt} = 0,3\ V.s^{-1}$.)

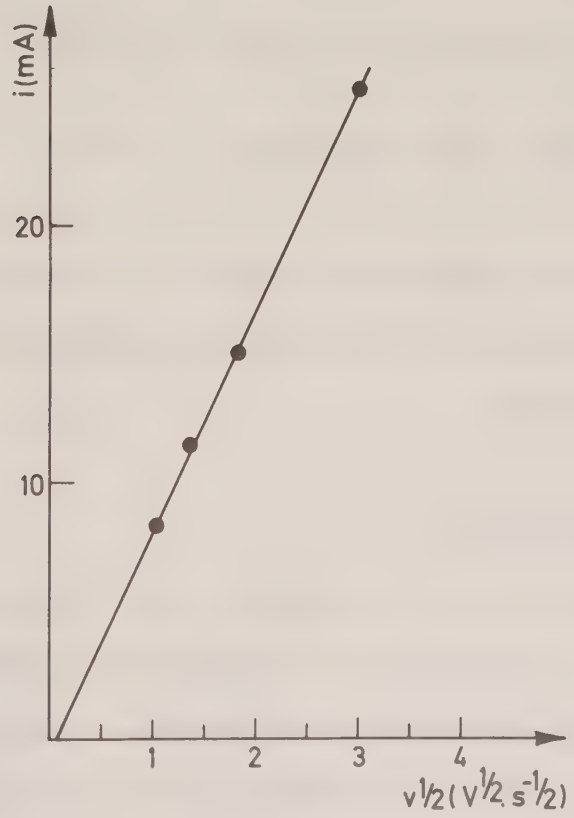

Fig. 12 .

Vérification de la loi $i_p = f(\sqrt{v})$, pour le système HCl/H_2.

de la courbe d'oxydation ou de réduction est lié au potentiel normal apparent du système par la relation

$$E'^{\circ} = Ep \pm 1{,}1 \frac{RT}{3F}$$

Pour $pCl_1 = 1{,}19$ nous avons obtenu expérimentalement la valeur $Ep_1 = 1{,}00$ V

pour $pCl_2 = 4{,}65$, $Ep_2 = 1{,}31$ V

On vérifie que

$$Ep_2 - Ep_1 \neq 2{,}3 \frac{RT}{F}(pCl_2 - pCl_1) \text{ à } t = 210°C$$

on en déduit qu'un seul ion chlorure est échangé par électron ; le système oxydo réducteur est donc le suivant :

$$2\ HCl + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\ Cl^-$$

Nous concluerons qu'à 210°C, le proton est un acide fort et n'existe dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu que sous la forme HCl.

d) <u>conclusion.</u>

En conclusion, il apparaît que l'emploi des méthodes électrochimiques en régime de diffusion non stationnaire est satisfaisant. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons ces méthodes plus particulièrement en vue de caractériser les degrés d'oxydation d'un élément et d'étudier la réversibilité du système électrochimique mis en jeu.

Nous avons choisi de réaliser l'étude qui suit à la température de 210°C, en vue de compléter la connaissance des propriétés chimiques dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu à cette température. Auparavant, nous rappellerons les caractéristiques électrochimiques de $NaAlCl_4$ lui même à 210°C et leurs variations en fonction de l'acidité.

1.4 - CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DE $NaAlCl_4$ FONDU.

D'une façon générale, les diagrammes potentiel -pCl que nous présenterons dans la suite de ce travail, sont limités à l'intérieur d'un domaine défini par l'intervention des propriétés électrochimiques et acido-basiques du solvant lui-même.

Nous avons vu que le domaine d'acidité étudié est limité, vers les milieux basiques par la solubilité de NaCl dans $NaAlCl_4$, vers les milieux acides à une concentration de l'espèce $Al_2Cl_7^-$ égale à 1 $mol.kg^{-1}$.

Les propriétés oxydo-réductrices du solvant mettent en jeu les deux systèmes Al(III)/Al et Cl_2/Cl^- [12].

Le couple Al/Al(III) définit les milieux les plus réducteurs. Selon les conventions utilisées dans ce travail, les variations en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre de ce système sont données par la relation

$$E_{1\ eq} = \frac{4}{3}\ 2{,}3\ \frac{RT}{F}\ (pCl - pCl_o)$$

A l'opposé, le couple Cl_2/Cl^- définit les milieux les plus oxydants. Le potentiel d'équilibre d'une électrode à chlore est donné par :

$$E_{2\ eq} = E_o^{*} + 2{,}3\ \frac{RT}{F}\ (pCl - pCl_o) + 2{,}3\ \frac{RT}{2F}\ \log\ P_{Cl_2}$$

où E_o^{*} représente la force électromotrice de la cellule électrochimique

$$Al_{(s)} \left| NaCl_{(s)} , NaAlCl_{4(l)} \right| Cl_{2(g)} \ (P_{Cl_2} = 1 \text{ atm})$$
(graphite)

pour t = 210°C on a $E_o^* = 2,19$ V [36]

Il s'ensuit que le domaine de potentiel accessible dans $NaAlCl_4$ fondu à 210°C sera :

$$E^* = E_{2eq} - E_{1eq}$$

soit $E^*(V) = 2,19 - 2,3 \frac{RT}{3F} (pCl - pCl_o)$

On constate expérimentalement qu'à une électrode innattaquable l'oxydation des ions chlorure commence à environ 2,0 V en milieu basique. En se reportant à la loi qui donne le potentiel d'équilibre du système Cl_2/Cl^- on calcule que la pression P_{Cl_2}, correspondant à ce début d'oxydation est de l'ordre de 10^{-4} atm.

Dans toute étude électrochimique, nous rencontrerons cette limite qui correspond au domaine d'électroactivité du solvant fondu. Ses variations avec l'acidité sont données par la relation

$$E(V) = 2,0 - 2,3 \frac{RT}{3F} (pCl - pCl_o)$$

Nous avons représenté sur la figure 13 le diagramme potentiel d'équilibre-pCl relatif au solvant lui même, et qui

situe les limites dans lesquelles sera réalisée la suite de ce travail.

Remarque.

Les paramètres physicochimiques relatifs au tétrachloroaluminate de sodium tels que conductivité spécifique, pression de vapeur, etc..., varient avec l'acidité [37] [38] [39] [40] [81] . Sur le plan expérimental, la pression de vapeur en équilibre avec le sel fondu est une caractéristique importante. On observe pour les milieux acides une tension de vapeur élevée. C'est un phénomène gênant qui rend difficile l'étude de ces milieux, en raison d'une évaporation importante du sel fondu, ayant pour conséquence des variations de la concentration des espèces en solution et en particulier de l'acidité. Si nous considérons l'équilibre

$$2\ AlCl_3\ (g) + Cl^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^-$$

on voit que l'évaporation se traduit par une diminution progressive de la concentration de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ et donc d'une manière générale de l'acidité.

Le calcul de la tension de vapeur peut être fait à partir des grandeurs thermochimiques relatives aux corps purs. Nous procèderons de la manière suivante :

Comme l'a montré Dewing [37] on peut négliger dans la vapeur, à 210°C, la présence d'espèces autres que $AlCl_3$ (g) et Al_2Cl_6 (g). Les deux espèces sont en équilibre selon la réaction de dimérisation

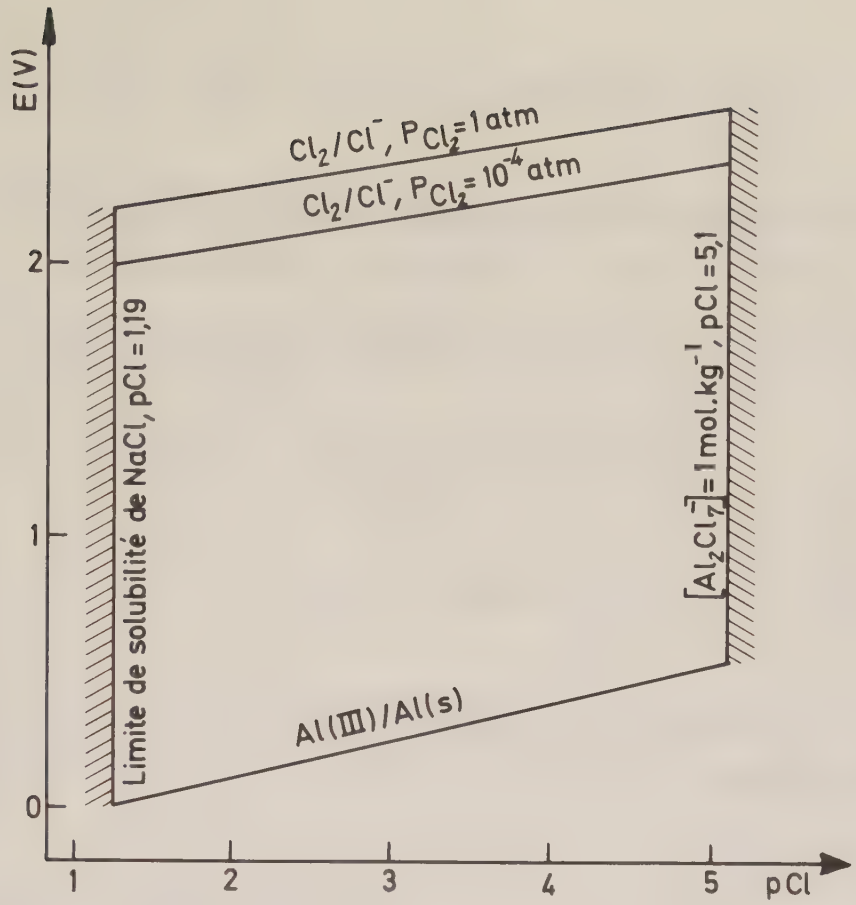

Fig. 13.

Diagramme potentiel-pCl relatif à $NaAlCl_4$ fondu à 210°C.

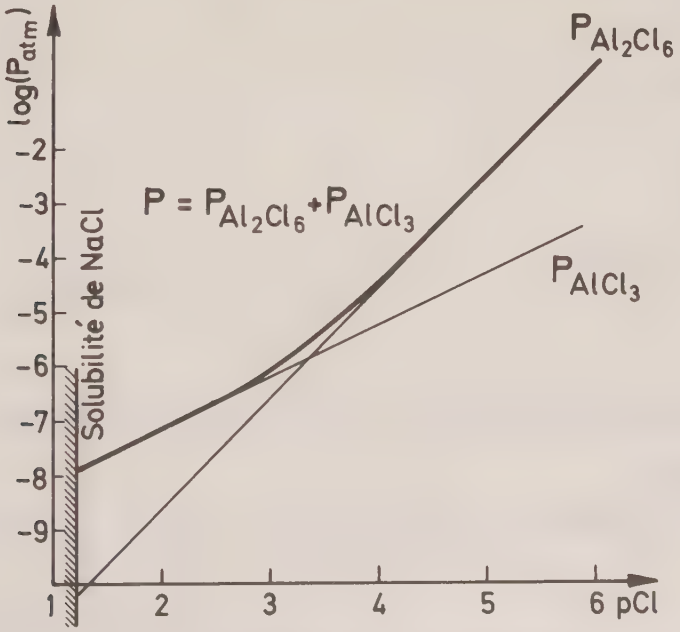

Fig. 14.

Pression de vapeur des mélanges $AlCl_3$-NaCl à 210°C.

$$2\ AlCl_3\ (g) \rightleftharpoons Al_2Cl_6\ (g)$$

Considérons la force électromotrice $E^{\ast}$ de la cellule

$$Al_{(s)}\ \left|\ AlCl_3 - NaCl\ \right|\ Cl_2(g)\ (\text{graphite})(P_{Cl_2} = 1\ \text{atm})$$

et la variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction :

$$2\ Al_{(s)} + 3\ Cl_{2(g)} \rightleftharpoons Al_2Cl_{6(g)}$$

où Al_2Cl_6 est la pression de vapeur de Al_2Cl_6 en équilibre au dessus du sel fondu

on a : $\Delta G = \Delta G^{\ast}_{Al_2Cl_6} + 2{,}3\ RT \log\ P_{Al_2Cl_6}$

où $\Delta G^{\ast}_{Al_2Cl_6}$ est l'enthalpie libre de formation de Al_2Cl_6 à 210°C.Les deux grandeurs ΔG et $E^{\ast}$ sont liées par la relation:

$$\Delta G = - n\ F\ E^{\ast}$$

On obtient :

$$E^{\ast} = - \frac{\Delta G^{\ast}_{Al_2Cl_6}}{6F} - 2{,}3\ \frac{RT}{6F} \log\ P_{Al_2Cl_6}$$

Par un raisonnement analogue, on calcule pour $AlCl_3$, la relation

$$E^{\ast} = - \frac{\Delta G^{\ast}_{AlCl_3}}{3F} - 2{,}3\ \frac{RT}{3F} \log\ P_{AlCl_3}$$

Nous avons établi au début de ce paragraphe la relation qui donne les variations de $E^{\ast}$ en fonction de l'acidité, on a :

$$E^{*} = E_o^{*} - 2,3 \frac{RT}{3F} \cdot (pCl - pCl_o)$$

où E_o^{*} est la force électromotrice, mesurée dans les mêmes conditions et correspondant au milieu le plus basique.

En reportant cette valeur de E^{*} dans les expressions qui donnent $P_{Al_2Cl_6}$ et P_{AlCl_3} on a finalement

$$2,3 \frac{RT}{3F} \log P_{AlCl_3} = - \frac{\Delta G^{*}_{AlCl_3}}{3F} - E_o^{*} + 2,3 \frac{RT}{3F} (pCl - pCl_o)$$

et

$$2,3 \frac{RT}{6F} \log P_{Al_2Cl_6} = - \frac{\Delta G^{*}_{Al_2Cl_6}}{6F} - E_o^{*} + 2,3 \frac{RT}{6F} (pCl - pCl_o)$$

les données nécessaires sont

$E_o^{*} = 2,19$ V à t = 210°C [36]

$- \frac{\Delta G^{*}_{Al_2Cl_6}}{6F} = 2,02$ V [41]

$- \frac{\Delta G^{*}_{AlCl_3}}{3F} = 1,93$ V

tous calculs faits, on obtient :

$$\log P_{Al_2Cl_6} = - 10,3 + 2(pCl - pCl_o)$$

$$\log P_{AlCl_3} = - 7,8 + (pCl - pCl_o)$$

où P est exprimée en atm.

La pression totale de la vapeur en équilibre au dessus du sel fondu sera

$$P = P_{AlCl_3} + P_{Al_2Cl_6}$$

Nous avons représenté sur la figure 14, les variations des logarithmes des trois grandeurs P, P_{AlCl_3} et $P_{Al_2Cl_3}$ en fonction de l'acidité. Les courbes montrent qu'en milieu acide ($pCl \geqslant 4,5$), la pression de vapeur atteint la valeur approximative d'un torr. Ce phénomène rend plus difficile l'étude des milieux les plus acides, mais n'est génant cependant que dans une partie du domaine d'acidité que nous avons choisi d'étudier, et qui s'étend de pCl = 1,2 à pCl = 5,1

CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE DEUX ELEMENTS METALLIQUES : MERCURE ET CADMIUM. DIAGRAMMES POTENTIEL D'EQUILIBRE-pCl

2.1 - INTRODUCTION.

Plusieurs études relatives aux propriétés chimiques de différents éléments dans les mélanges $AlCl_3$-NaCl ont été publiées [42] à [50][54] à [57] [83] . Le plus souvent, ces études s'attachent à mettre en évidence les différents états d'oxydation stables pour un élément donné. Aucun des résultats publiés ne fait intervenir l'influence du solvant, alors que les propriétés chimiques et électrochimiques d'un ion sont étroitement liés à la composition du mélange, c'est à dire l'acidité. Par exemple, on observe qu'en milieu basique,l'ion cuivrique oxyde le solvant mais que, par contre, il est stable en milieu acide [42] . Ce phénomène s'explique par les variations des propriétés oxydoréductrices du système Cu(II)/Cu(I) en fonction de l'acidité. On voit donc qu'une étude systématique, en fonction de l'acidité, permettrait la prévision de réactions de dismutation ou d'amphotérisation, en particulier dans le cas où des degrés d'oxydation intermédiaires ont été mis en évidence. Différentes mesures électrochimiques ou spectrophotométriques ont montré l'existence des espèces Bi^+, Bi_5^{3+} et Bi_8^{2+} [43][44]. De même, le plomb existerait dans $NaAlCl_4$ fondu sous la forme Pb^+, l'étain sous la forme Sn_2^+[19]. On a également signalé l'existence de l'espèce Al^+ [23] à [28] et plus récemment celle des espèces Nb_2^{8+}, Nb_2^{7+}, Nb_2^{6+} [82].

Nous avons choisi d'étudier le mercure et le cadmium , en montrant l'influence de l'acidité sur le comportement électrochimique de leurs ions stables à 210°C. Ces deux éléments ont déjà fait l'objet d'études et on a signalé à leur propos l'existence de degrés d'oxydation intermédiaires.

Arnac [13] a étudié les variations en fonction de l'acidité du potentiel d'oxydation d'une électrode à gouttes de mercure ; il a montré que l'espèce formée était l'ion mercureux dimerisé. Mamantov et ses collaborateurs [45] [46] ont plus particulièrement étudié les degrés d'oxydation stables du mercure ; ils ont montré que, pour les milieux acides, on pouvait observer l'ion condensé Hg_3^{2+}. Les mesures ont été réalisées par spectroscopie Raman et par voie électrochimique. L'influence de la température et de la composition du mélange $NaCl-AlCl_3$ sur l'existence de cet ion a été examinée.

De même, le cadmium a déjà fait l'objet, dans la tétrachloroaluminate de sodium fondu, de plusieurs études dont les résultats sont parfois contradictoires. Francini [47] a mis en évidence la seule espèce Cd^{2+}, par voltampérométrie à variation linéaire et rapide du potentiel. Cette conclusion a été tirée de l'analyse des courbes montrant l'échange de deux électrons. Corbett [19] [20] a observé, au cours d'études électrochimiques et photométriques, l'existence des deux espèces Cd_2^{2+} et Cd^{2+}, en accord avec Delimarski [48] [49] [50]. Ces dernières études ont été réalisées dans le domaine de température 300°C à 500°C. La dissolution de $CdCl_2$ dans le sel fondu se traduit, dans les tracés de courbes $i = f(E)$, par la présence de deux vagues de réduction séparées par environ 500 mV. On peut également citer les travaux de Plambeck [54] dans le mélange ternaire $NaCl-KCl-AlCl_3$ qui aboutissent aux mêmes conclusions qualitatives. En outre, les mesures de solubilité de Cd(s) dans $CdCl_2$ fondu montrent l'existence de degrés d'oxydation intermédiaires, telle l'espèce Cd_2^{2+} [51] [52] [53].

L'étude expérimentale nous a permis de mettre en évidence pour chaque élément, l'existence de deux degrés d'oxydation stables : Hg(I), Hg(II) pour le mercure et Cd(I), Cd(II), pour le cadmium. De plus, on observe en fonction de l'acidité, une variation des propriétés oxydoréductrices de chacun des systèmes mis en jeu, ce qui montre le caractère acide des différents cations métalliques.

Nous présenterons l'ensemble des résultats concernant les propriétés chimiques des deux éléments sous forme de diagrammes potentiel d'équilibre-acidité, qui traduisent l'échange simultané de deux particules : l'électron et l'ion Cl^-. Ce mode de représentation a déjà été adopté par d'autres auteurs [58] à [63] pour différents sels fondus et rend possible la prévision de réactions chimiques d'oxydo-réduction, au sein du solvant étudié, entre différents éléments dont les diagrammes ont été établis expérimentalement.

2.2 - MISE EN EVIDENCE ET ETUDE DES DEGRES D'OXYDATION STABLES DU MERCURE ET DU CADMIUM.

Cette étude est menée au moyen des techniques électrochimiques qui permettent à la fois la mise en évidence d'un degré d'oxydation et la détermination plus précise de la réversibilité du système oxydo réducteur, du nombre d'électrons échangés et du potentiel normal apparent.

2.2.1. - Mercure.

Les courbes chronopotentiométriques relatives à des solutions de Hg_2Cl_2 dans le sel fondu sont représentées sur la figure 15. On obtient deux temps de transition sensiblement égaux, l'un en oxydation, l'autre en réduction. On peut proposer les deux réactions suivantes

en réduction $\quad Hg(I) + e^- \rightleftharpoons Hg(1)$

en oxydation $\quad Hg(I) \rightleftharpoons Hg(II) + e^-$

D'autre part, dans le cas d'une réaction électrochimique se déroulant en deux étapes, la relation qui lie les temps de transition est : [33]

$$\tau_2 = \tau_1 \left[\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 + 2 \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \right]$$

On vérifie que la réoxydation d'un dépôt de mercure, en présence de Hg(I), présente deux temps de transition liés par la relation

$$\tau_2 = 3 \tau_1$$

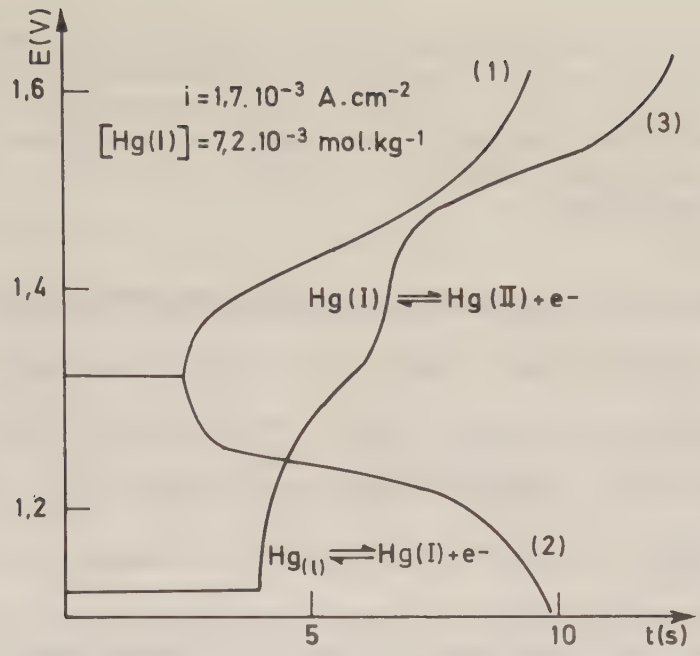

Fig. 15 .

Courbes chronopotentiométriques relatives à la réduction ou à l'oxydation de l'ion Hg(I), en milieu basique (pCl = 1,20)

(1) oxydation de Hg(I) à une électrode de graphite

(2) réduction de Hg(I) à une électrode de graphite

(3) oxydation d'un dépôt de mercure sur électrode de graphite, en présence de Hg(I).

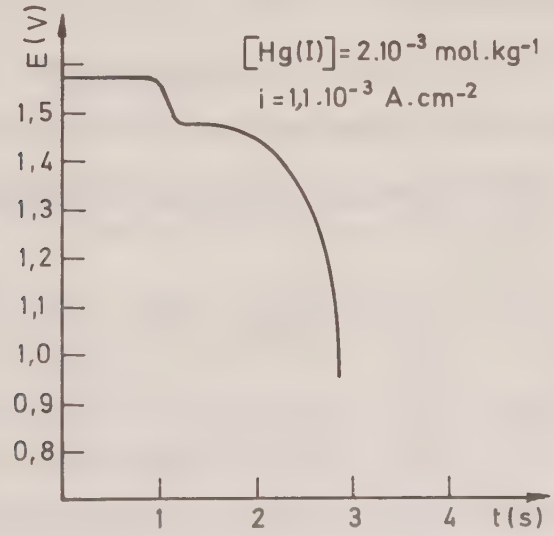

Fig. 16 .

Courbe chronopotentiométrique relative à la réduction de Hg(I) à une électrode de graphite (pCl = 4,7).

Ce résultat montre que le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation de Hg(I) ou dans la réaction de réduction de Hg(I) est le même.

Arnac [13] a montré par des mesures coulométriques à potentiel contrôlé, que l'oxydation électrochimique du mercure conduit à l'espèce dimerisée Hg_2^{2+}. Nous avons étudié à 210°C, la réversibilité du système électrochimique $Hg_{(l)}/Hg_2^{2+}$, par chronopotentiométrie à une électrode de graphite.

En milieu basique, si on fait intervenir la formation d'une espèce Hg_2Cl_x, avec la charge 2-x, la réaction électrochimique s'écrira

$$2Hg + xCl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_x + 2e^-$$

La réduction de Hg_2Clx montrera un temps de transition proportionnel à la concentration de Hg(I). En milieu basique et pour de faibles concentrations de Hg(I) on pourra confondre la concentration de Cl^- à l'électrode et celle en solution. Par conséquent si le système est réversible, l'équation théorique d'une courbe chronopotentiométrique sera de la forme

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

En milieu acide, nous supposerons l'existence d'une autre espèce, notée Hg_2Cl_y, avec la charge 2-y. La réaction électrochimique s'écrit :

$$Hg_2Cl_y + y\ Al_2Cl_7^- + 2e^- \rightleftharpoons 2\ Hg(l) + 2y\ AlCl_4^-$$

Le temps de transition obtenu en réduction sera également proportionnel à la concentration de Hg(I). En choisissant des conditions telles que l'on puisse assimiler les concentrations de $Al_2Cl_7^-$ à l'électrode et en solution et si le système est réversible,une courbe chronopotentiométrique aura pour équation théorique :

$$E = E''^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

Nous avons regroupé dans le tableau IV les résultats obtenus pour deux milieux d'acidités différentes : pCl = 1,2 et pCl = 4,7. On voit qu'à une électrode de graphite, le système considéré n'est pas tout à fait réversible,mais les courbes obtenues (figure 16) montrent que la réduction de Hg(I) a lieu en une seule étape, quelle que soit la valeur de l'acidité. Nous concluerons que, dans le domaine d'acidité étudié, l'espèce Hg_3^{2+} n'existe pas.

Tableau IV

pCl	valeur expérimentale de la pente de la transformée logarithmique	valeur théorique de $2{,}3 \frac{RT}{2F}$ à 210°C.
1,19	130 mV	49 mV
4,7	62 mV	49 mV

Nous étudierons le second degré d'oxydation d'une façon analogue. La réaction électrochimique qui intervient est alors :

$$2\ Hg(I) \rightleftharpoons 2\ Hg(II) + 2e^-$$

En faisant intervenir les propriétés acide de Hg(I) et Hg(II) on écrit :

en milieu basique

$$Hg_2Cl_x \rightleftharpoons 2\ HgCl_{x'} + (x'-x)\ Cl^- + 2e^-$$

en milieu acide

$$2(y-y')AlCl_4^- + Hg_2Cl_y \rightleftharpoons 2\ HgCl_{y'} + (y-y')\ Al_2Cl_7^- + 2e^-$$

Le temps de transition sera proportionnel, en oxydation à la concentration de Hg(I), en réduction à la concentration de Hg(II). En choisissant convenablement les conditions expérimentales, nous pourrons confondre les concentrations de Cl^- ou $Al_2Cl_7^-$ à l'électrode avec celles en solution :

$$[Al_2Cl_7]_{el} \# [Al_2Cl_7]_{sol}$$

$$[Cl^-]_{el} \# [Cl^-]_{sol}$$

Alors, si le système est réversible, l'équation théorique des courbes chronopotentiométriques, sera de la forme :

pour l'oxydation de Hg(I)

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3\ \frac{RT}{2F}\ \log \frac{t}{(\tau^{1/2} - t^{1/2})}$$

et pour la réduction de Hg(II)

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log \frac{(\tau^{1/2} - t^{1/2})^2}{t^{1/2}}$$

Nous avons regroupé dans le tableau V, les résultats obtenus pour deux valeurs de l'acidité.

Tableau V

Vérification de la réversibilité du système Hg(I)/Hg(II)

pCl	Valeur expérimentale de la pente de la transformée	Valeur théorique de $2{,}3 \frac{RT}{2F}$ à 210°C.
1,19	56 mV	49 mV
4,7	62 mV	49 mV

Les résultats montrent l'existence du système redox Hg(I)/Hg(II). De plus, la concordance convenable des pentes expérimentales et théoriques des transformées des courbes chronopotentiométriques indique la réversibilité de ce système à une électrode de graphite.

En conclusion, dans le domaine d'acidité étudié et à la température de 210°C, deux états d'oxydation du mercure sont stables ; ce sont l'ion mercureux dimerisé et l'ion mercurique.

Les valeurs des potentiels normaux obtenues expérimentalement sont :

pour le système Hg(I)/Hg(l) à pCl = 1,19

E°_1 ≠ 1,28 V

pour le système Hg(I)/Hg(II) à pCl = 1,19

$$E_2^\circ \simeq 1{,}45 \text{ V}$$

2.2.2. - Cadmium.

Les modes de raisonnement et les principes d'exploitation des résultats électrochimiques sont identiques à ceux qui nous ont servi pour l'étude expérimentale du mercure.

Les courbes voltampérométriques, tracées à une électrode de graphite, sont présentées sur la figure 17 et peuvent être interprétées par les schémas de réaction électrochimiques suivants :

$$Cd(I) \rightleftharpoons Cd(II) + e^- \qquad E_{1/2} \simeq 1{,}35 \text{ V}$$

$$Cd(I) \rightleftharpoons Cd(s) - e^- \qquad E_{1/2} \simeq 0{,}6 \text{ V}$$

Ces hypothèses sont confirmées par l'étude de la réaction chimique de réduction de Cd(II) par le cadmium métal, suivie par voltampérométrie comme le montre la figure 18. On note sur ces courbes la présence de la vague de réduction du proton ; on connait une valeur approchée du potentiel normal du système HCl/H_2 qui montre que le proton est susceptible d'oxyder chimiquement le cadmium. Il faut donc surtout remarquer qu'au cours de la réaction chimique étudiée, la hauteur de la première vague de réduction de Cd(II) diminue alors qu'apparait sensiblement au même potentiel une vague d'oxydation qu'on attribuera à la réaction électrochimique

$$Cd(I) \rightleftharpoons Cd(II) + e^-$$

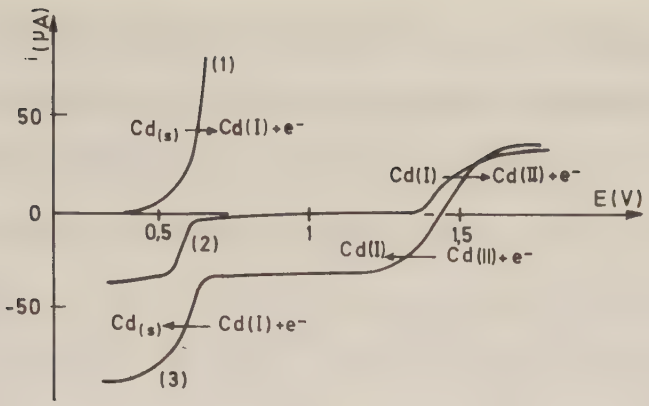

Fig. 17 .

Mise en évidence, par voltampérométrie, des différents états d'oxydation du cadmium, en milieu basique .

(1) oxydation d'une électrode de cadmium.

(2) courbes obtenues sur électrode de graphite vitreux après oxydation in situ d'une électrode de cadmium.

(3) courbes obtenues sur électrode de graphite vitreux, après oxydation in situ d'une électrode de cadmium et dissolution de $CdCl_2$.

($[Cd(II)] \neq 3.10^{-4}$ mol.kg^{-1})

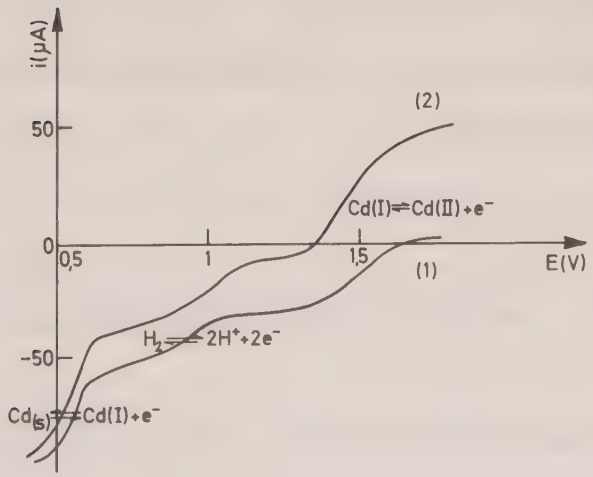

Fig. 18 .

Etude voltampérométrique de la réaction chimique $Cd_{(s)}$ + Cd(II)

(1) réduction de $CdCl_2$ à une électrode de graphite vitreux

(2) courbe obtenue après la réaction chimique étudiée.

L'ensemble de ces courbes ne donne qu'une idée qualitative du comportement chimique et électrochimique du cadmium, il est nécessaire de vérifier plus précisément l'existence des espèces Cd(I) et Cd(II). En particulier, la première espèce pourrait exister sous la forme dimerisée Cd_2^{2+} , signalée dans la littérature [48] à [54] . Nous avons eu recours pour faire ces déterminations à d'autres techniques électrochimiques.

La perte de poids d'une électrode de cadmium, lorsqu'on l'oxyde électrochimiquement, permet de déterminer,par coulométrie,le nombre d'électrons échangés dans la réaction. Dans notre cas, cette opération est rendue difficile car aux fortes densités de courant, l'électrode,constituée de cadmium fritté,se délite. Il est donc nécessaire d'utiliser de faibles densités de courant d'oxydation. La perte de masse du barreau de cadmium devient faible et l'incertitude est alors augmentée. Nous avons obtenu les résultats suivants :

En milieu basique de pCl = 1,20,quatre déterminations nous ont donné, pour le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique

$$n = 0,90 \pm 0,08$$

En milieu acide de pCl = 4,8,une seule détermination nous a donné

$$n = 0,85$$

Nous avons précisé ces résultats par une étude chronopotentiométrique du système Cd(I)/Cd(s). Si on suppose que l'ion

Cd(I) existe sous une forme dimerisée et présente des propriétés acide base conduisant à la formation de l'espèce Cd_2Cl_x, avec la charge 2-x, on écrira la réaction d'oxydation d'une électrode de cadmium selon :

$$2\ Cd(s) + x\ Cl^- \rightleftharpoons Cd_2Cl_x + 2e^-.$$

L'équation des courbes chronopotentiométriques relatives à cette oxydation sera, si le système est réversible

$$E = E'^{\circ} - 2{,}3\frac{RT}{2F}\ \log\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)^x$$

Les figures 19 et 20 montrent l'une des courbes obtenues ainsi que sa transformée selon l'équation précédente pour x = 1. La pente de cette transformée a été trouvée égale à 52 mV alors que la valeur théorique $2{,}3\frac{RT}{2F}$ est de 48 mV à 210°C. Compte tenu du bon accord entre ces deux valeurs et des résultats obtenus par coulométrie, nous concluerons à la fois à la dimérisation de l'espèce Cd(I) et à la réversibilité du système Cd(I)/Cd(s) à une électrode de cadmium. De plus en milieu basique, l'oxydation du cadmium met en jeu un seul ion chlorure, selon la réaction :

$$2\ Cd(s) + Cl^- \rightleftharpoons Cd_2Cl^+ + 2e^-$$

En milieu acide, deux réactions électrochimiques peuvent être écrites

$$Cd_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cd(s)$$

ou $$Cd_2Cl^+ + 2e^- + Al_2Cl_7^- \rightleftharpoons 2Cd(s) + 2AlCl_4^-$$

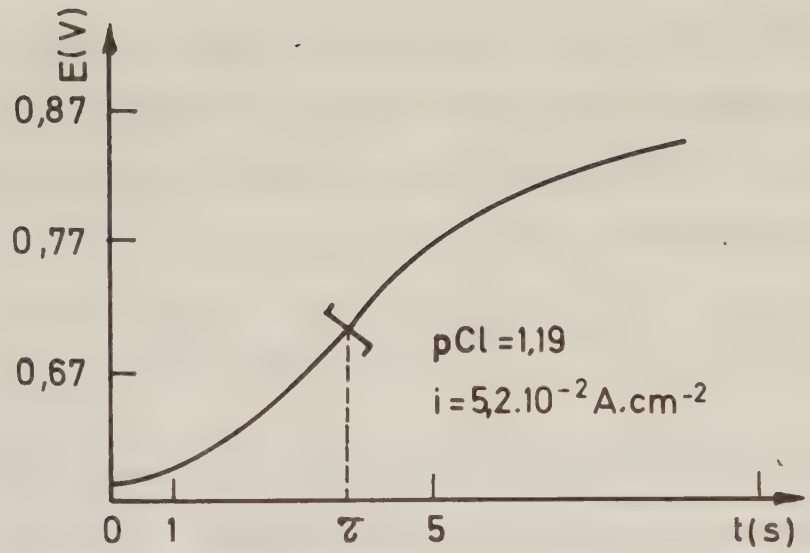

Fig. 19 .

Courbe chronopotentiométrique relative à l'oxydation d'une électrode de cadmium.

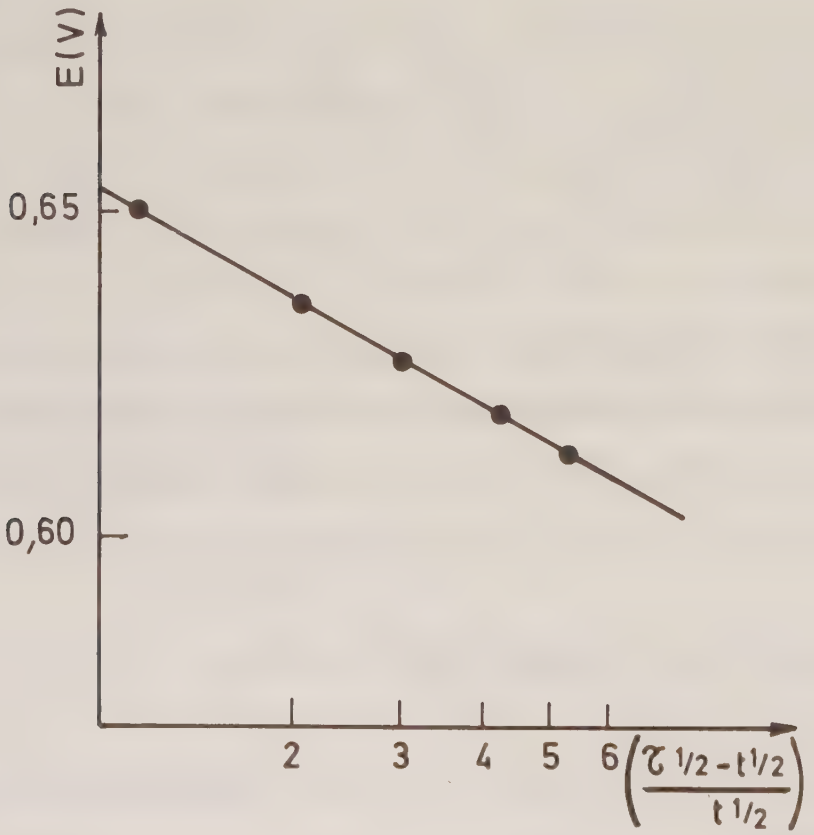

Fig. 20 .

Courbe transformée :

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\,\log\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)$$

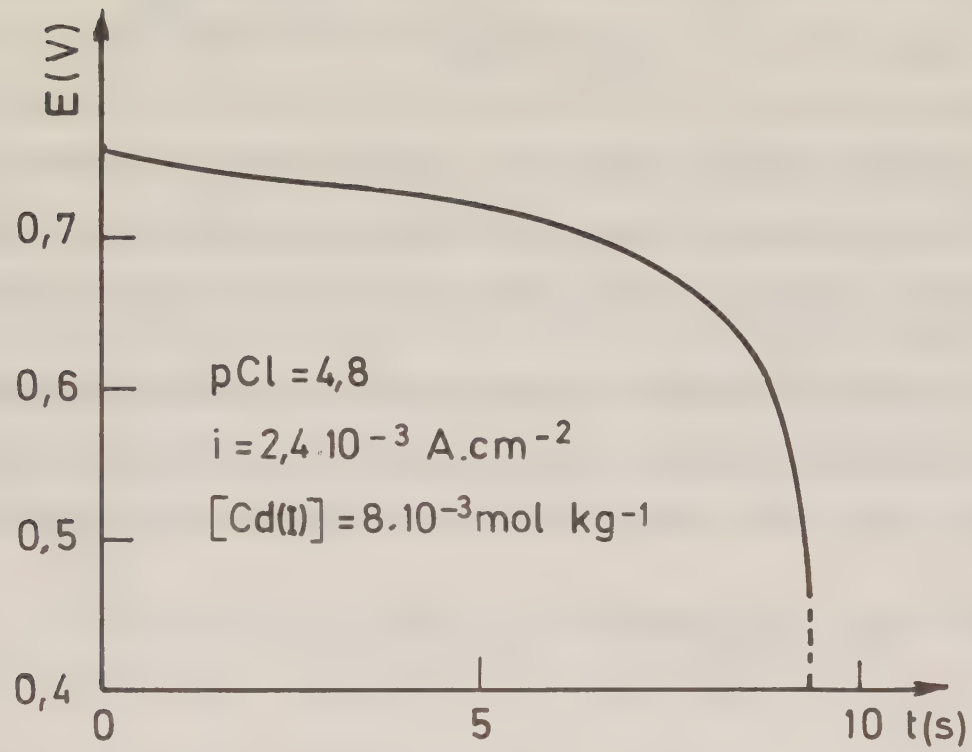

Fig. 21 .

Réduction de Cd(I) à une électrode de graphite vitreux.

Nous choisirons un milieu suffisament acide pour qu'on puisse confondre la concentration de $Al_2Cl_7^-$ à l'électrode et celle en solution. Dans ces conditions, une seule équation rend compte de la forme de la courbe chronopotentiométrique relative à la réduction de Cd(I) (figure 21) :

$$E = E''^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

La pente de la courbe transformée, estimée par la méthode des moindres carrés, est de 56 mV. Ce résultat montre que l'espèce Cd(I) existe également sous forme dimérisée en milieu acide.

Nous étudierons le second degré d'oxydation stable du cadmium d'une façon identique. La relation qui lie les temps de transition pour une réaction électrochimique en deux étapes, est :

$$\tau_2 = \tau_1 \left[\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 + 2 \left(\frac{n_2}{n_1}\right) \right]$$

La réoxydation d'un dépôt de cadmium sur électrode de graphite, en présence de Cd(I), montre l'existence de deux temps de transition qui sont liés par la relation

$$\tau_2 = 3 \tau_1$$

on en déduit $n_2 = n_1 = 2$.

Le second degré d'oxydation stable du cadmium est donc l'ion Cd(II). L'étude du système Cd(I)/Cd(II) à une électrode de platine, par voltampérométrie à variation linéaire et rapide du

potentiel montre que la différence entre le potentiel correspondant au maximum de la courbe de réduction et celui du maximum de la courbe d'oxydation est de l'ordre de 120 mV. A 210°C, la valeur théorique de cette différence est 110 mV [35]. Nous admettrons que le système étudié est sensiblement réversible à une électrode de platine. Nous avons vérifié, en outre, que la hauteur du pic d'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de variation du potentiel et à la concentration de l'espèce Cd(I), (figures 22 et 23), ce qui montre que les lois de la diffusion plane sont convenablement suivies.

En conclusion, dans le domaine d'acidité étudié et à la température de 210°C deux états d'oxydation du cadmium sont stables. Le premier est l'ion Cd(I) qui existe uniquement sous forme dimerisée, le second est l'ion Cd(II).

Les valeurs des potentiels normaux, obtenues expérimentalement sont :

Pour le système Cd(s)/Cd(I) à pCl = 1,19

$$E_1^\circ \# 0{,}61 \text{ V}$$

pour le système Cd(I)/Cd(II) à pCl = 1,19

$$E_2^\circ \# 1{,}44 \text{ V}$$

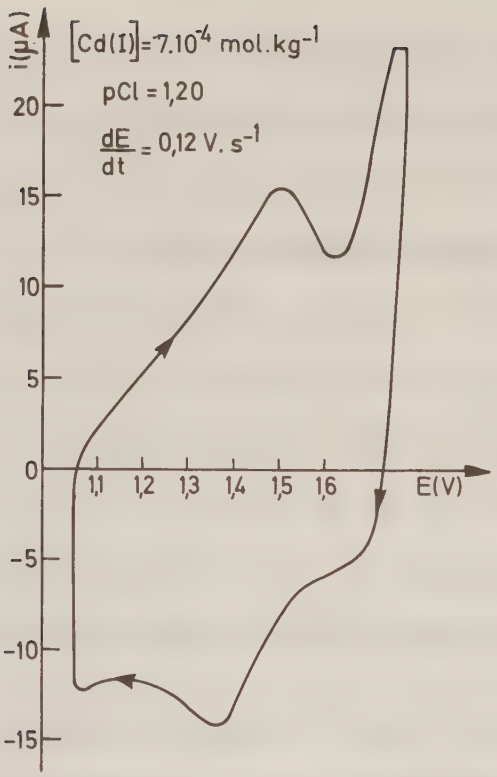

Fig. 22 .

Système Cd(I)/Cd(II) à une électrode de platine.

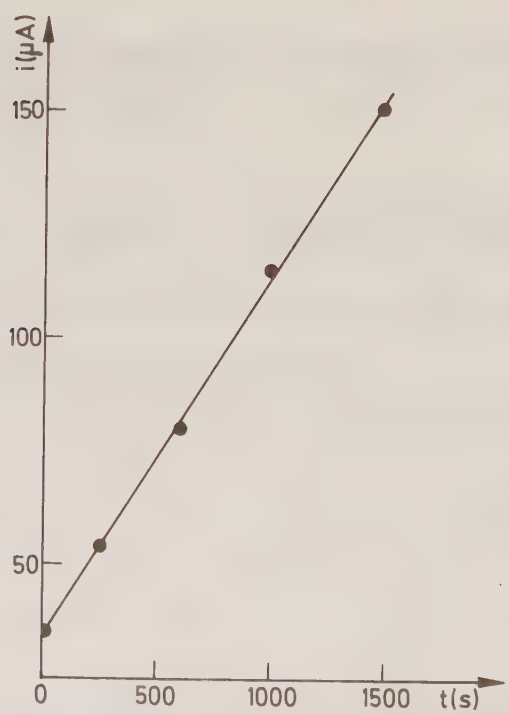

Fig. 23 .

Vérification de la loi $i_p = f([Cd(I)])$

où $[Cd(I)] = At$.

2.3 - PROPRIETES ACIDES DES CATIONS. DIAGRAMMES POTENTIEL D'EQUILIBRE -pCl.

2.3.1. - Principes de la détermination.

Différents procédés peuvent être mis en oeuvre pour la détermination des propriétés acides d'un cation. Nous n'avons retenu pour cette étude que les titrages potentiométriques acide-base ou les variations avec l'acidité d'un paramètre électrochimique tel que $E_{\tau/4}$ pour la chronopotentiométrie, Ep pour la voltampérométrie à variation linéaire du potentiel, ou le potentiel d'équilibre E_{eq} du système électrochimique.

Nous avons étudié l'acidité de l'ion Hg_2^{2+} en réalisant le titrage des ions chlorure par cette espèce. La courbe obtenue et la position des points équivalents indiquent la stoechiométrie des espèces formées.

L'ion Hg(I) est introduit par oxydation coulométrique d'une nappe de mercure. Les variations du potentiel d'équilibre du système $Hg(I)/Hg_{(l)}$ en fonction du temps d'électrolyse sont représentées sur la figure 24.

Nous avons d'autre part déterminé les propriétés acides de tous les cations par potentiométrie à courant nul. Les courbes expérimentales sont représentées sur les figures 25 à 28. Dans ce cas, la concentration des cations métalliques est fixée et seule l'acidité varie. Il faut remarquer que, quelle que soit la méthode choisie, la mesure de l'acidité n'est pas effectuée d'une manière simple. En effet, l'aluminium étant le

métal le plus réducteur, ne peut être utilisé dans ce but, sans modifier par une réaction de réduction la concentration de l'espèce étudiée. Les courbes expérimentales ont été obtenues en faisant varier l'acidité selon le processus suivant: L'acide fort $Al_2Cl_7^-$, de concentration initiale connue, est progressivement neutralisé par du chlorure de sodium. On obtient la valeur de l'acidité, après chaque addition de NaCl, par un calcul.

2.3.2. - Exploitation des résultats.

a) propriétés acides de l'ion Hg_2^{2+}.

La courbe de titrage des ions Cl^- par l'espèce Hg_2^{2+} (figure 24) ne présente qu'un seul point équivalent. On l'attribuera à la formation d'une seule espèce correspondant à la réaction de titrage

$$Hg_2^{2+} + x\ Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_x$$

(avec la charge 2-x)

Connaissant la masse de sel fondu, la concentration initiale des ions Cl^-, l'intensité i_o d'électrolyse et le temps t_o nécessaire pour atteindre le point équivalent, on calcule la formule de l'espèce Hg_2Cl_x. Deux déterminations nous ont donné les valeurs

$$x_1 = 1,8$$
$$x_2 = 1,9$$

Nous admettrons, compte tenu de ces résultats, que l'espèce formée est Hg_2Cl_2.

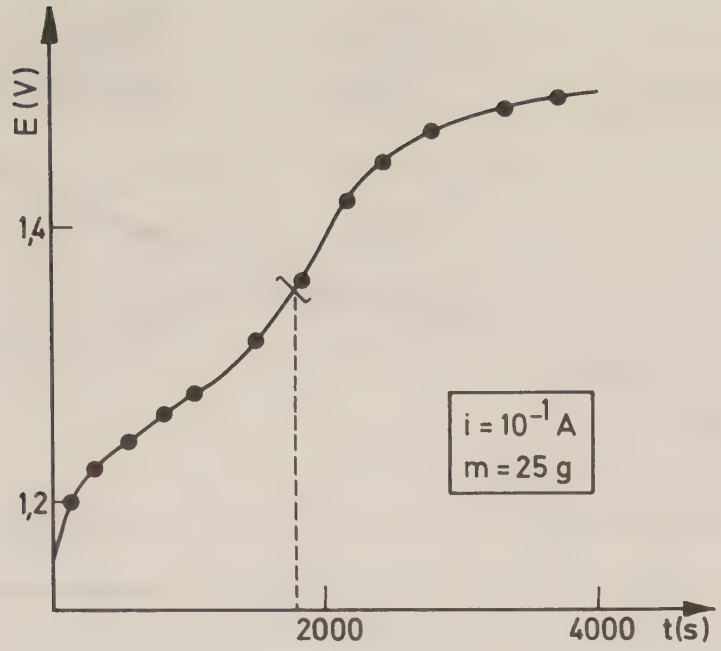

Fig. 24 .

Courbe potentiométrique de titrage des ions Cl^- par Hg_2^{2+} (électrode indicatrice de mercure).

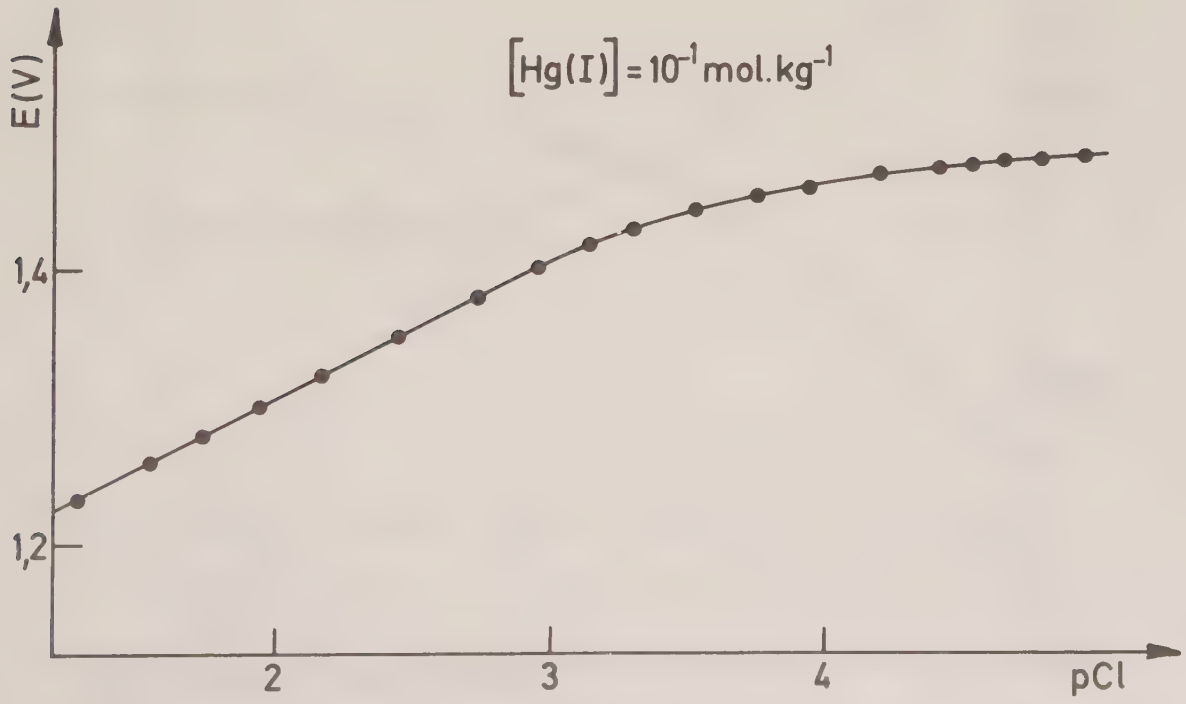

Fig. 25 .

Evolution en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre du système Hg/Hg(I).

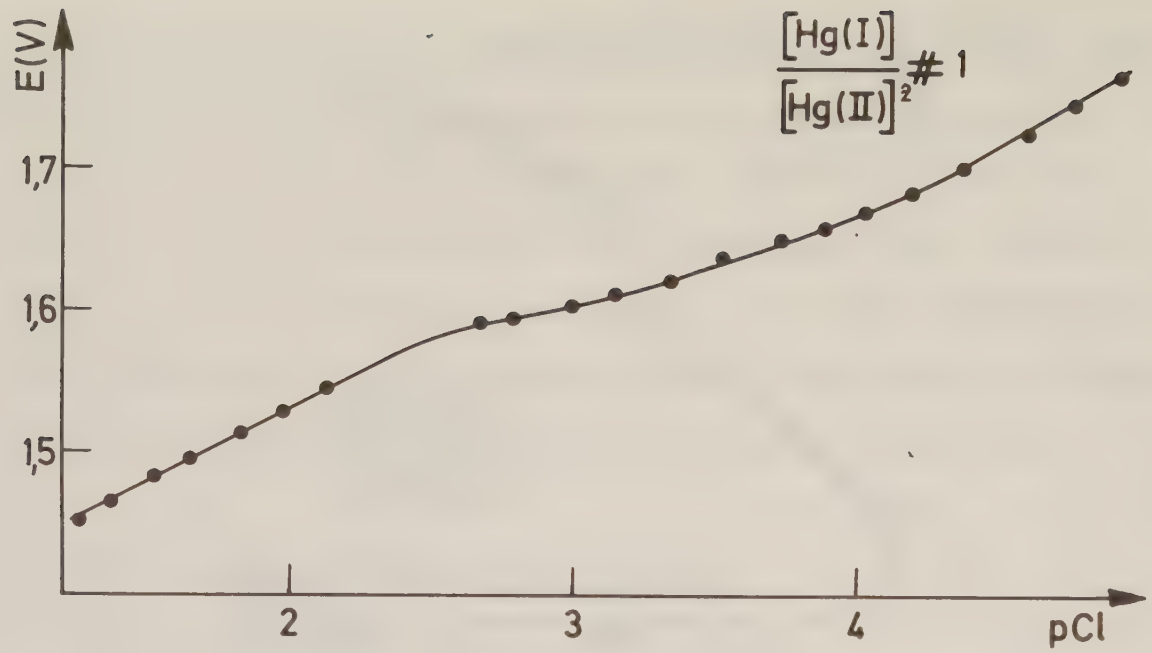

Fig. 26 .

Evolution en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre du système Hg(II)/Hg(I), (électrode de graphite).

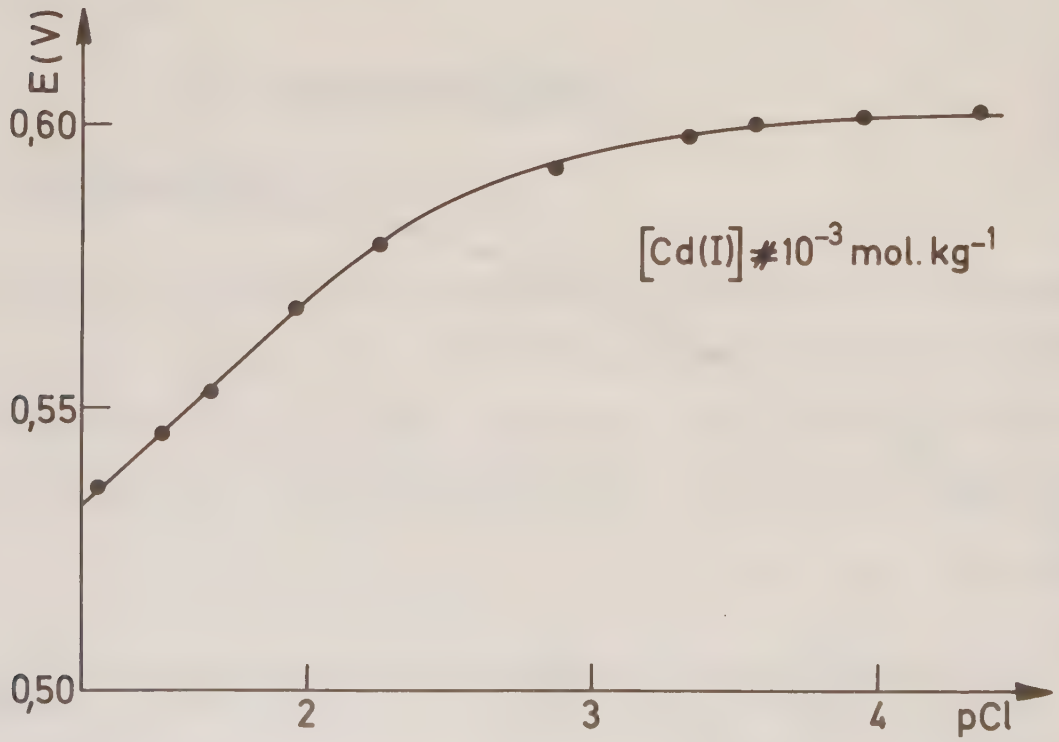

Fig. 27 .

Evolution en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre du système Cd(I)/Cd.

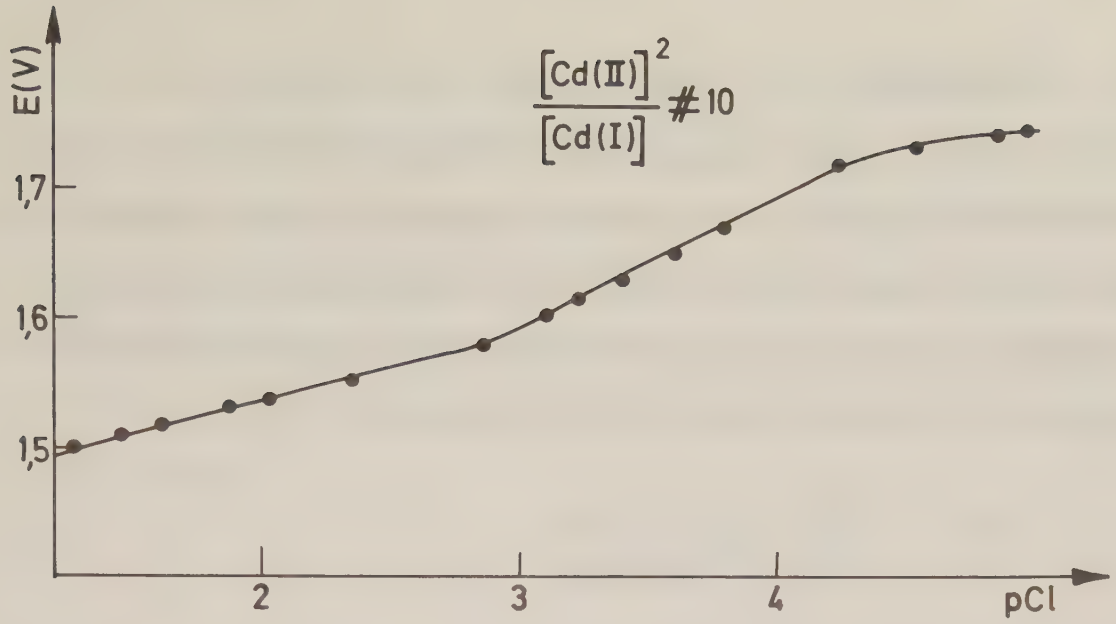

Fig. 28 .

Evolution en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre du système Cd(II)/Cd(I) , (électrode de platine).

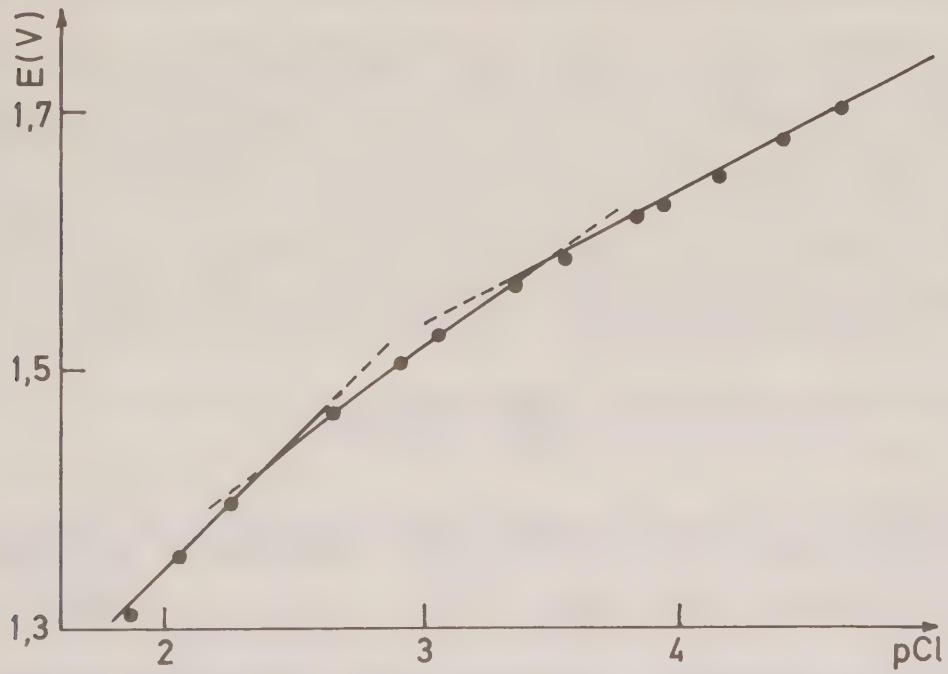

Fig. 29 .

Courbe transformée

$$f(pCl) = E'^{\circ} + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\,\log\,\frac{1}{\left[\sum \frac{[Cl^-]^j}{K_j}\right]^2}$$

Remarque

Pendant toute la durée du titrage, on n'observe pas de précipité de Hg_2Cl_2. On pourrait penser que cette espèce disparait par volatilisation [13] . Il est vraïsemblable que ce n'est pas le cas, car on vérifie que la première partie de la courbe de titrage correspond à l'équation

$$E = Cte + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \frac{x}{2(1-x)^2}$$

où x représente le degré d'avancement de la réaction de titrage c'est à dire le rapport $\frac{q}{q_o}$. (q étant la quantité d'espèce titrante en un point de la courbe de titrage, q_o la quantité ajoutée au point équivalent). La pente de cette transformée, estimée par la méthode des moindres carrés, est égale à 50 mV alors que la valeur théorique est 48 mV. On en déduit que le système Hg(I)/Hg(l) est réversible à une électrode de mercure et que la solubilité de Hg_2Cl_2 est relativement importante. Par contre la seconde partie de la courbe de titrage ne vérifie pas l'équation

$$E = Cte + 2,3 \frac{RT}{2F} \log (x-1)$$

Il est vraisemblable qu'après le point équivalent, différentes réactions de titrage sont mises en jeu, ce qui donne une allure plus complexe à la courbe de titrage. Par exemple on aurait les réactions suivantes.

$$Hg_{(l)} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$$

et

$$Hg_{(l)} + 2AlCl_4^- \rightleftharpoons Hg_2Cl^+ + Al_2Cl_7^- + 2e^-$$

Les propriétés acides de Hg_2^{2+} ont été étudiées plus précisément par potentiométrie à courant nul à une électrode de mercure. On distingue deux parties sur la courbe expérimentale représentant les variations en fonction de l'acidité, du potentiel d'équilibre du système Hg(I)/Hg(l). (figure 25). Chaque partie linéaire correspond à l'existence d'une seule espèce et a pour équation

$$E_{eq} = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \frac{[Hg_2Cl_x]}{[Cl^-]^x}$$

avec $[HgCl_x] = Cte$

ou encore $E_{eq} = Cte + 2,3 \frac{RT}{2F} x.pCl$

La première partie est linéaire avec une pente égale à 100 mV. On en déduit x =2 ce qui confirme l'existence en milieu basique et neutre de l'espèce Hg_2Cl_2. La seconde partie de la courbe n'est pas linéaire. On constate qu'en milieu très acide, le potentiel d'équilibre du système Hg(I)/Hg(l) est indépendant de l'acidité ce qui montre l'existence pour ces milieux de l'espèce Hg_2^{2+}. En milieu moins acide on observera vraisemblablement l'existence simultanée des trois espèces Hg_2Cl_2 Hg_2Cl^+ et Hg_2^{2+}.

Le calcul des constantes de dissociation de Hg_2Cl_2 et Hg_2Cl^+ sera fait à partir des points expérimentaux de la courbe.

Considérons les deux valeurs de potentiel E_1 et E_2 telles que :

E_2 soit le potentiel d'équilibre extrapolé à la concentration 1 mol.kg^{-1} d'ions chlorure et pour lequel on a $[Hg(I)] = [Hg_2Cl_2]$

et E_1 soit le potentiel d'équilibre en milieu suffisament acide pour que l'on ait la plus grande partie de Hg(I) sous forme Hg_2^{2+} libre

$$[Hg_2^{2+}]_{libre} \neq [Hg(I)]$$

On écrira pour E_1 et E_2 les relations suivantes

$$E_2 = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log [Hg_2^{2+}]_{libre}$$

$$E_1 = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log [Hg(I)]$$

La constante de dissociation de Hg_2Cl_2 est donnée par la formule

$$K_2 = \frac{[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2}{[Hg_2Cl_2]}$$

Cette constante est liée à la différence E_2-E_1 par la relation

$$E_1 - E_2 = 2,3 \frac{RT}{2F} pK_2$$

Les valeurs expérimentales de E_1 et E_2 sont les suivantes

$E_1 = 1,496$ V

$E_2 = 1,116$ V

on en tire

$$pK_2 = -\log K_2 = 7,9$$

où K_2 est exprimée en $mol^2.kg^{-2}$

On fera le calcul de la constante de dissociation de Hg_2Cl^+ de la façon suivante : Considérons la partie de la courbe $E_{eq} = f(pCl)$ qui correspond à l'existence simultanée des trois espèces Hg_2^{2+}, Hg_2Cl^+ et Hg_2Cl_2. Elle a pour équation

$$E_{eq} = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log [Hg(I)] - 2,3 \frac{RT}{2F} \log \left[1 + \frac{|Cl^-|}{K_1} + \frac{|Cl^-|^2}{K_2} \right]$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{[Hg_2^{2+}][Cl^-]}{[Hg_2Cl^+]}$$

Cette équation peut être mise sous une forme différente, soit :

$$\frac{2F}{2,3\ RT} \exp (E_{eq} - E_1) - \frac{[Cl^-]^2}{K_2} - 1 = \frac{[Cl^-]}{K_1}$$

$$\text{avec } E_1 = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log [Hg(I)]$$

Cette fonction conduit à la valeur de K_1. Nous avons obtenu

$$pK_1 = 3,75 \pm 0,5 \qquad K_1 (mol.kg^{-1})$$

b) propriétés acides de Hg^{2+}

Les propriétés acides de Hg^{2+} ont été étudiées par potentiométrie à courant nul à une électrode de graphite. La

courbe obtenue est représentée sur la figure 26. Son allure est due à la combinaison des propriétés acides de Hg_2^{2+} et Hg^{2+}, qui sont différentes. L'équation de cette courbe est donnée par la loi de Nernst.

$$E_{eq} = E^\circ + 2,3\frac{RT}{2F}\log\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]} + 2,3\frac{RT}{3F}\log\frac{\sum\frac{[Cl^-]^i}{K_i}}{\left[\sum\frac{[Cl^-]^j}{K'_j}\right]^2}$$

où le terme $\sum\frac{[Cl^-]^i}{K_i}$ est relatif aux différentes espèces acides de Hg(I). On calculera ce terme à partir des résultats obtenus précédemment.

Le terme $\sum\frac{[Cl^-]^j}{K'_j}$ est relatif aux propriétés acides de Hg^{2+}.

En incluant la valeur $2,3\frac{RT}{3F}\log\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]}$ dans un potentiel normal apparent, noté E'°, on obtient :

$$f(pCl) = E_{eq} - 2,3\frac{RT}{2F}\log\frac{[Cl^-]^i}{K_i} = E'^\circ + 2,3\frac{RT}{2F}\log\frac{1}{\left[\sum\frac{[Cl^-]}{K'_j}\right]^2}$$

Pour chaque valeur de $[Cl^-]$ nous calculerons le premier membre de cette relation ; c'est une fonction de l'acidité, f (pCl), que nous avons représentée sur la figure 29. Cet artifice de calcul définit une grandeur qui ne dépend que des propriétés acides de Hg^{2+}. La courbe transformée montre pour deux domaines différents d'acidité, la présence de deux segments de droite. On considèrera dans ce cas que la somme $\sum\frac{[Cl^-]^j}{K_j}$ se réduit à un seul terme $\frac{[Cl^-]^j}{K_j}$. Par conséquent, chaque

segment caractérise la présence d'une seule espèce acide de l'ion mercurique. L'équation de la courbe transformée devient alors :

$$f(pCl) = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log\left[\frac{K'_j}{[Cl^-]^j}\right]^2$$

Le premier segment a une pente égale à 200 mV, ce qui donne pour j la valeur 2. En milieu basique le mercure Hg(II) existe donc sous la forme $HgCl_2$. Le second segment a une pente égale à 100 mV ce qui donne à j la valeur 1. Pour le milieu d'acidité correspondant, l'espèce en solution est l'ion $HgCl^+$ qui existe jusqu'en milieu très acide ($pCl \geqslant 5,1$). L'ion Hg^{2+} est donc à 210°C, un acide fort suivant la réaction

$$Hg^{2+} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons HgCl^+ + Al_2Cl_7^-$$

la constante de dissociation K, de $HgCl_2$ est donnée par :

$$K = \frac{[HgCl^+]\ [Cl^-]}{[HgCl_2]}$$

pour la déterminer, nous considérerons deux valeurs de la fonction f(pCl)

$$f_1(pCl) = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log [K'_2]$$

où $f_1(pCl)$ est la valeur de f(pCl) extrapolée à la concentration 1 $mol.kg^{-1}$ d'ions Cl^-

et $$f_2(pCl) = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log\left[\frac{K'_1}{[Cl^-]_2}\right]^2$$

où $f_2(pCl)$ est choisie pour une valeur de l'acidité, telle que l'espèce prédominante en solution soit l'ion $HgCl^+$. Nous prendrons par exemple pCl = 5.

K'_2 et K'_1 sont les constantes globales de dissociation des espèces $HgCl_2$ et $HgCl^+$

$$K'_2 = \frac{[Hg^{2+}]\ [Cl^-]^2}{[HgCl_2]}$$

$$K'_1 = \frac{[Hg^{2+}][Cl^-]}{[HgCl^+]}$$

La constante K cherchée est liée à K'_1 et K'_2 par la relation

$$pK = \log K = - \log \frac{K'_2}{K'_1}$$

Par ailleurs la différence $f_1(pCl) - f_2(pCl)$ est liée à $\log \frac{K'_2}{K'_1}$ selon

$$f_1(pCl) - f_2(pCl) = 2{,}3\ \frac{RT}{F}\ pK + 2{,}3\ \frac{RT}{F}\ pCl_2$$

pour pCl = 5 on a $f_1(pCl) = 1{,}745$

pour pCl = 0 $f_2(pCl) = 0{,}940$

on en déduit

$$pK = - \log K = 2{,}85 \pm 0{,}1$$

où K est exprimée en $mol.kg^{-1}$.

c) propriétés acides de Cd_2^{2+}.

Les propriétés acides de Cd_2^{2+} ont également été étudiées par potentiométrie à courant nul. Les variations en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre du système Cd(I)/Cd(s) sont représentées sur la figure 27. On constate que l'ion Cd_2^{2+} est peu acide puisqu'à partir des milieux neutres le potentiel d'équilibre est indépendant de l'acidité. En milieu basique, les variations de ce potentiel d'équilibre sont représentées par une droite de pente égale à (48 ± 2) mV. On lui attribuera donc l'équation

$$E_{eq} = E'^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \; pCl$$

avec $$E'^{\circ} = E^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log [Cd(I)]$$

Le couple redox Cd(I)/Cd(s) n'échange qu'un seul ion chlorure. En milieu basique, le premier degré d'oxydation stable du cadmium existe sous la forme Cd_2Cl^+. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude chronopotentiométrique de l'oxydation du cadmium (§ 2.2.2). Dès les milieux neutres, on rencontrera l'espèce unique Cd_2^{2+}.

Le calcul de la constante de dissociation de Cd_2Cl^+ est fait à partir de deux valeurs du potentiel d'équilibre E_1 et E_2 telles que

E_2 soit le potentiel d'équilibre en milieu acide (pCl > 3)

et E_1 le potentiel d'équilibre extrapolé à la concentration 1 $mol.kg^{-1}$ d'ions chlorure.

on a :

$$E_1 = E'^{\circ} + 2,3\frac{RT}{2F} \log \left[Cd_2^{2+}\right]_{\text{libre}\ 1}$$

$$E_2 = E'^{\circ} + 2,3\frac{RT}{2F} \log \left[Cd_2^{2+}\right]_{\text{libre}\ 2}$$

avec $\left[Cd_2^{2+}\right]_{\text{libre}\ 1} = K\left[Cd_2Cl^+\right]_1$ à pCl = 0

et $\left[Cd_2^{2+}\right]_{\text{libre}\ 2} = \left[Cd(I)\right] = \left[Cd_2Cl^+\right]_1$

la constante K est liée à la différence E_2-E_1 par la relation

$$E_2-E_1 = 2,3\ \frac{RT}{2F}\ pK$$

la constante K sera calculée à partir des valeurs expérimentales suivantes :

pour pCl = 4,5 $\qquad E_2 = 0,60$ V

pour pCl = 0 $\qquad E_1 = 0,472$ V

on obtient

$$pK = -\log K = 2,66 \pm 0,05$$

où K est exprimée en $mol.kg^{-1}$

d) <u>propriétés acides de Cd^{2+}.</u>

La courbe, représentée sur la figure 28, montre les

variations en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre, à une électrode de platine, du système Cd(I)/Cd(II). On la représentera par l'équation

$$E = E^{\circ} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{\sum\left[\frac{Cl^-}{K_i}\right]^i}{\left[\sum\left[\frac{Cl^-}{K'_j}\right]^j\right]^2}$$

$\sum\left[\frac{Cl^-}{K_i}\right]^i$ est un terme relatif aux propriétés acides de Cd_2^{2+}

et $\sum\left[\frac{Cl^-}{K'_j}\right]^j$ concerne les propriétés acides de Cd^{2+}

Pour les milieux basiques, la première partie de la courbe est linéaire avec une pente égale à 52 $\pm$ 2 mV. En s'appuyant sur l'étude des propriétés acides de Cd_2^{2+}, on lui attribuera l'équation simplifiée

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{\frac{[Cl^-]}{K_i}}{\left[\frac{[Cl^-]^j}{K'_j}\right]^2} = E'^{\circ} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log[Cl^-]^{1-2j}\,\frac{K'_j}{K_i}$$

On calcule alors j = 1. Cette valeur montre que le système Cd(I)/Cd(II) met en jeu un seul ion chlorure. La réaction électrochimique sera représentée par

$$Cd_2Cl^+ + Cl^- \rightleftharpoons 2\,CdCl^+ + 2e^-$$

La seconde partie de la courbe potentiométrique est également linéaire avec une pente égale à (102 ± 3) mV. Pour ces valeurs de l'acidité on observe, comme nous l'avons vu, pour Cd(I) la seule espèce Cd_2^{2+}, l'équation simplifiée de cette droite sera donc

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log \frac{K'_j}{[Cl^-]^j}$$

On vérifie que j = 2. La réaction électrochimique sera schématisée par

$$Cd_2^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ CdCl^+ + 2e^-$$

Enfin, en milieu très acide, le potentiel d'équilibre est indépendant de l'acidité. On a donc

$$Cd_2^{2+} \rightleftharpoons 2\ Cd^{2+} + 2e^-$$

L'ion Cd(II) existe dans le domaine d'acidité étudié sous deux formes, $CdCl^+$ et Cd^{2+}. La constante de dissociation de l'espèce $CdCl^+$ s'exprime selon la relation

$$K_1' = \frac{[Cd^{2+}]\ [Cl^-]}{[CdCl^+]}$$

Nous calculerons cette constante de deux façons.

Nous considérons tout d'abord le potentiel d'équilibre E_1 du système Cd(I)/Cd(II) en milieu acide de pCl = 5 et E_2 le potentiel d'équilibre extrapolé à la concentration 1 $mol.kg^{-1}$

d'ions Cl^- à partir de la partie linéaire, de pente 50 mV, qui correspond à l'échange d'un ion Cl^-. On a les différentes relations

$$E_1 = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \frac{[Cd^{2+}]_1^2}{[Cd_2^{2+}]_1}$$

$$E_2 = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \frac{[Cd^{2+}]^2_{libre}}{[Cd_2^{2+}]_{libre}}$$

$$[Cd^{2+}]_{libre} = K'_1 \; [CdCl^+]_2 \quad \text{à pCl = 0}$$

$$[Cd_2^{2+}]_{libre} = K_1 \; [Cd_2Cl^+]_2 \quad \text{à pCl = 0}$$

et de plus

$$[Cd_2^{2+}]_1 = [Cd_2Cl^+]_2$$

$$[Cd^{2+}]_1 = [CdCl^+]_2$$

les constantes K_1 et K'_1 sont liées à la différence E_2-E_1 par la relation

$$(E_1 - E_2) = 2,3 \frac{RT}{2F} \quad (2\, pK'_1 - pK_1)$$

les valeurs expérimentales nécessaires pour calculer pK'_1 sont les suivantes

$$pK_1 = 2,66$$

$$E_1 = 1,758 \text{ à pCl = 5}$$

$$E_2 = 1,438 \text{ à pCl = 0}$$

on obtient $pK_1' = - \log K_1' = 4,66 \pm 0,5$

K_1' ($mol.kg^{-1}$)

Si pour E_2, on prend la valeur du potentiel d'équilibre extrapolé à la concentration 1 $mol.kg^{-1}$ d'ions Cl^- à partir de la partie linéaire de la courbe $E_{eq} = f(pCl)$ montrant l'échange de deux ions Cl^-, on aura la relation

$$E_2' - E_1 = 2,3 \frac{RT}{F} pK_1'$$

la valeur de E_2' est : $E_2' = 1,228$ V

on obtient $pK_1' = 4,6 \pm 0,2$

les deux valeurs, calculées de manières différentes, sont en bon accord.

2.3.2. - Diagrammes potentiel d'équilibre-pCl.

Nous représenterons l'influence des propriétés acides des cations étudiés sur les propriétés oxydoréductrices des systèmes redox sous la forme de diagrammes potentiel d'équilibre - pCl.

a) diagramme relatif au mercure.

La forme des espèces Hg(I) et Hg(II) dépend, comme nous l'avons vu, de l'acidité. Nous envisagerons donc pour chaque système les différentes réactions d'oxydoréduction possible.

Nous ne tiendrons cependant pas compte de l'existence de l'espèce Hg_2Cl^+ qui n'est jamais prédominante en solution, comme le montrent les valeurs des constantes de dissociation.

Pour le système Hg(1)/Hg(I), on a successivement en fonction de l'acidité :

en milieu basique et faiblement acide:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Hg(1) + 2Cl^-$$

en milieu acide de $pCl \geqslant 4$:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(1)$$

La première réaction se traduit par une variation, avec l'acidité, du potentiel d'équilibre donnée par la relation

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log [Hg(I)] + 2{,}3 \frac{RT}{F} (pCl - pCl_o)$$

soit, une une variation de 100 mV par unité de pCl.

Pour les milieux acides, le potentiel d'équilibre est indépendant de l'acidité, il est donné par

$$E_{eq} = E'^\circ + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log [Hg(I)]$$

Considérons maintenant le système Hg(II)/Hg(I). Compte tenu des propriétés acides des espèces Hg_2^{2+} et Hg^{2+}, nous envisagerons les différentes réactions :

en milieu basique ($pCl \leqslant 2{,}8$)

$$Hg_2Cl_2 + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,HgCl_2 + 2e^-$$

puis en milieu neutre ou faiblement acide (pCl $\leqslant$ 4)

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons 2\ HgCl^+ + 2e^-$$

et en milieu acide

$$Hg_2^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ HgCl^+ + 2e^-$$

Chacune de ces réactions se traduit par une loi de variation du potentiel d'équilibre avec l'acidité, différente. On a successivement :

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]} + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,(pCl - pCl_o)$$

$$E_{eq} = E'^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]}$$

et $$E_{eq} = E''^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]} + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,pCl$$

La première et la dernière loi donnent une variation du potentiel d'équilibre de 100 mV par unité de pCl. La seconde est indépendante de l'acidité.

L'établissement du diagramme demande deux valeurs de potentiels normaux. Elles ont été déterminées expérimentalement

$$E^\circ_{Hg/Hg(I)} = 1{,}28\ V \quad \text{à pCl} = 1{,}19$$

$$E^\circ_{Hg(I)/Hg(II)} = 1{,}45\ V \text{ à pCl} = 1{,}19.$$

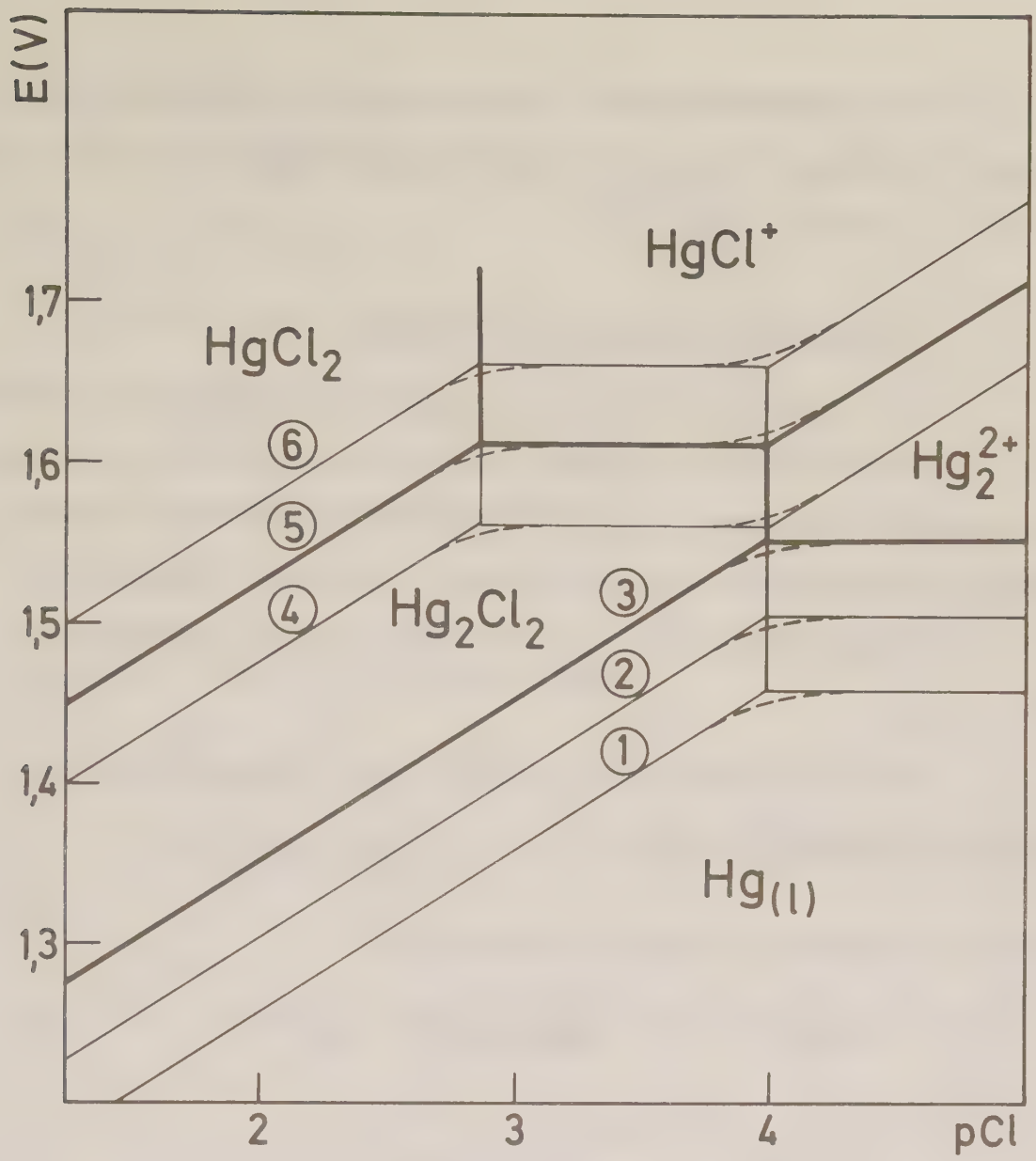

Fig. 30 .

Diagramme potentiel d'équilibre-pCl relatif au mercure

Système Hg/Hg(I)

(1) $[Hg(I)] = 10^{-2}$ mol.kg^{-1} , (2) $[Hg(I)] = 10^{-1}$ mol.kg^{-1} ,

(3) $[Hg(I)] = 1$ mol.kg^{-1}

Système Hg(II)/Hg(I)

(4) $\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]} = 10^{-1}$ mol.kg^{-1} , (5) $\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]} = 1$ mol.kg^{-1}

(6) $\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]} = 10$ mol.kg^{-1}

Le diagramme relatif au mercure est représenté sur la figure 30. Nous y avons fait figurer différentes valeurs de $[Hg(I)]$ ou du rapport $\frac{[Hg(II)]^2}{[Hg(I)]}$

b) <u>diagramme relatif au cadmium.</u>

Le diagramme s'établit par des raisonnements analogues à ceux que nous avons développés plus haut. On considèrera deux systèmes oxydoréducteurs : Cd(I)/Cd(s) et Cd(I)/Cd(II). Leurs potentiels d'équilibre sont liés à l'acidité car les espèces Cd_2^{2+} et Cd^{2+} présentent comme nous l'avons vu, un caractère acide.

Pour le système Cd(I)/Cd(s), les différentes réactions d'oxydoréduction sont :

en milieu basique ou neutre ($pCl \leqslant 2,6$)

$$Cd_2Cl^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Cd(s) + Cl^-$$

en milieu acide ($pCl \geqslant 2,6$)

$$Cd_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Cd(s)$$

les variations du potentiel d'équilibre en fonction de l'acidité seront exprimées par les lois respectives

$$E_{eq} = E^\circ + 2,3\,\frac{RT}{2F}\log[Cd(I)] + 2,3\,\frac{RT}{2F}\,(pCl - pCl_o)$$

et $$E_{eq} = E'^\circ + 2,3\,\frac{RT}{2F}\log[Cd(I)]$$

On observera pour les milieux basiques ou neutres une variation du potentiel d'équilibre de 50 mV par unité de pCl.

En milieu acide, ce potentiel est indépendant de l'acidité.

De la même façon, pour le système redox Cd(I)/Cd(II) on aura successivement

en milieu basique et neutre ($pCl \leqslant 2,6$)

$$Cd_2Cl^+ + Cl^- \rightleftharpoons 2\ Cd\ Cl^+ + 2e^-$$

en milieu acide $pCl \leqslant 4,6$)

$$Cd_2^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ CdCl^+ + 2e^-$$

et pour les milieux très acides

$$Cd_2^{2+} \rightleftharpoons 2\ Cd^{2+} + 2e^-$$

Les variations avec l'acidité du potentiel d'équilibre seront :

$$E_{eq} = E^\circ + 2,3\frac{RT}{2F}\log\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]} + 2,3\frac{RT}{2F}(pCl-pCl_o)$$

$$E_{eq} = E'^\circ + 2,3\frac{RT}{2F}\log\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]} + 2,3\frac{RT}{F}pCl.$$

La première loi montre une variation du potentiel de 50 mV par unité de pCl, la seconde de 100 mV par unité de pCl. Le système oxydoréducteur Cd_2^{2+}/Cd^{2+} est indépendant de l'acidité Son potentiel d'équilibre est donné par la relation

$$E_{eq} = E''^\circ + 2,3\frac{RT}{2F}\log\frac{[Cd^{2+}]^2}{[Cd_2^{2+}]}$$

Deux valeurs de potentiels normaux sont suffisantes

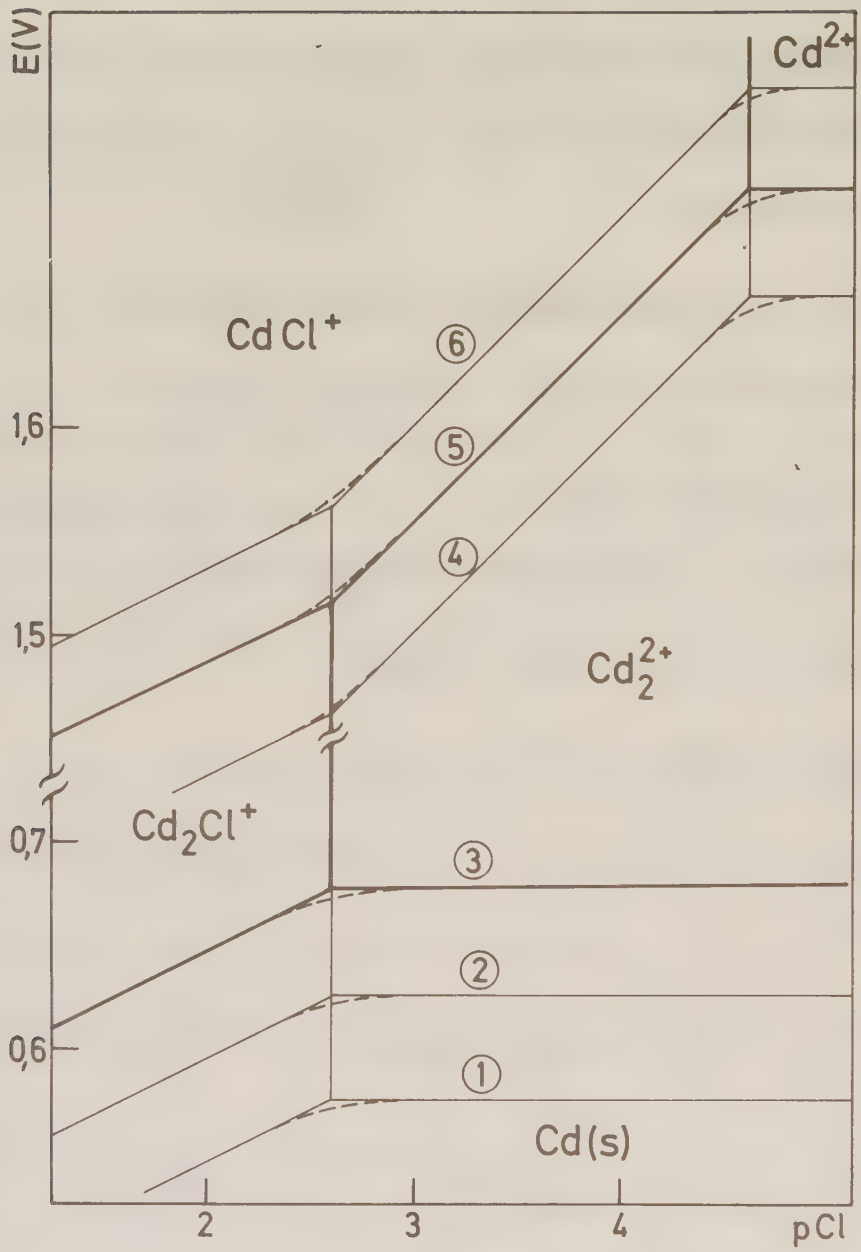

Fig. 31 .

Diagramme potentiel d'équilibre-pCl relatif au cadmium

Système Cd(I)/Cd

(1) $[Cd(I)] = 10^{-2}$ mol.kg^{-1} , (2) $[Cd(I)] = 10^{-1}$ mol.kg^{-1} ,

(3) $[Cd(I)] = 1$ mol.kg^{-1}.

Système Cd(II)/Cd(I)

(4) $\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]} = 10^{-1}$ mol.kg^{-1} , (5) $\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]} = 1$ mol.kg^{-1}

(6) $\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]} = 10$ mol.kg^{-1}

pour établir le diagramme. Elles ont été déterminées expérimentalement.

$$E^{\circ}_{Cd(I)/Cd(s)} = 0,61\ V \quad à \quad pCl = 1,20$$

$$E^{\circ}_{Cd(I)/Cd(II)} = 1,44 \quad à \quad pCl = 1,20$$

Le diagramme relatif au cadmium est représenté sur la figure 31. Comme pour celui du mercure, nous avons porté plusieurs valeurs de la concentration de Cd(I) ou du rapport $\frac{[Cd(II)]^2}{[Cd(I)]}$.

c) application des diagrammes : prévision de réactions d'oxydoréduction.

Nous avons représenté les résultats obtenus pour le mercure et le cadmium, sous la forme de diagrammes potentiel d'équilibre-acidité. Les principes d'exploitation de ces diagrammes sont désormais classiques et les réactions chimiques d'oxydoréduction, entre les différents états d'oxydation du mercure et du cadmium seront ainsi prévues ou expliquées. On définira par superposition des deux diagrammes les réactions possibles à 210°C, indépendamment des complications cinétiques. Nous avons étudié expérimentalement deux de ces réactions chimiques.

Une première réaction prévisible est l'oxydation du mercure par Cd(II). On écrira deux réactions :

$$2\ Hg(l) + 2\ Cd(II) \rightleftarrows 2\ Cd(I) + 2\ Hg(I)$$

$$Hg(l) + 2\ Cd(II) \rightleftarrows 2\ Cd(I) + Hg(II)$$

Nous avons vérifié par voltampérométrie la validité de ces hypothèses. Une nappe de mercure est mise en contact avec le sel fondu contenant du chlorure de cadmium dissous. La courbe voltampérométrique obtenue après quelques dizaines de minutes est représentée sur la figure 32.

On observe en réduction les deux systèmes

$$Cd(I) + e^- \rightleftharpoons Cd(s)$$

$$Hg(I) + e^- \rightleftharpoons Hg(l)$$

et en oxydation

$$Cd(I) \rightleftharpoons Cd(II) + e^-$$

$$Hg(I) \rightleftharpoons Hg(II) + e^-$$

La disparition totale de l'espèce Cd(II) montre que cette réaction est complète. De plus, on n'observe pas la présence de l'ion mercurique en raison de la réaction d'amphotérisation qui se produit devant un excès de mercure.

De la même façon, on prévoit que l'ion mercureux ou l'ion mercurique sont susceptibles d'oxyder le cadmium. Différentes réactions doivent être envisagées.

$$Hg(II) + Cd(s) \rightleftharpoons Hg(I) + Cd(I)$$

$$Hg(II) + 2\,Cd(s) \rightleftharpoons 2\,Cd(I) + Hg(l)$$

$$2Hg(I) + 2\,Cd(s) \rightleftharpoons 2\,Cd(I) + 2Hg(I)$$

et $$Hg(II) + Hg(l) \rightleftharpoons 2\,Hg(I)$$

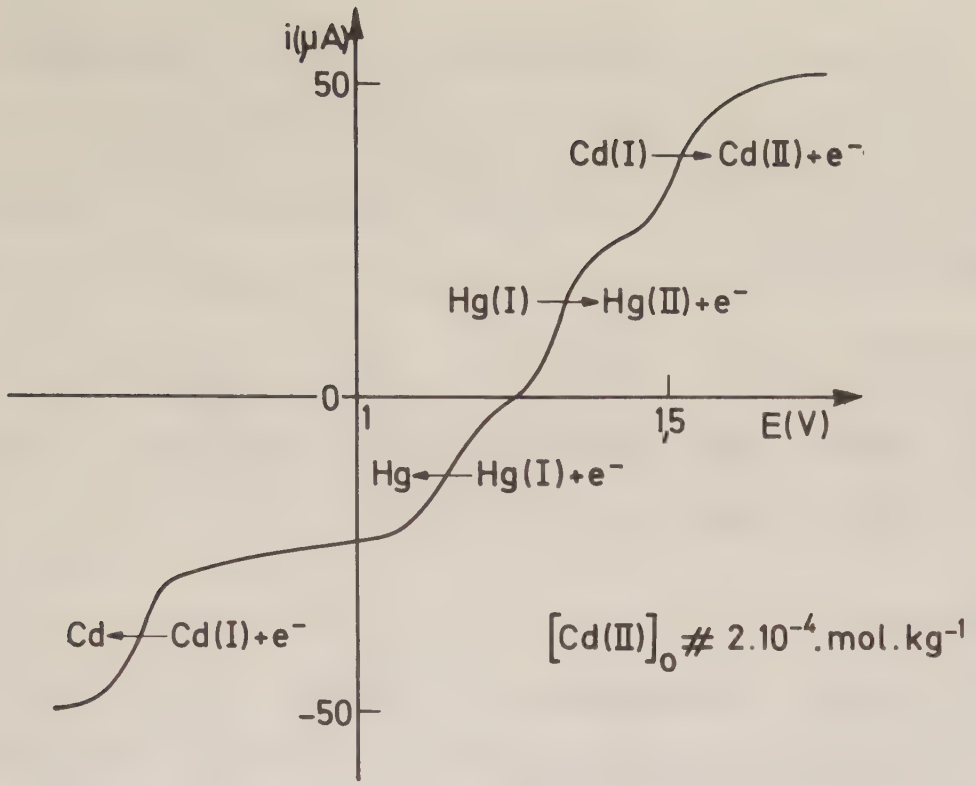

Fig. 32 .

Oxydation chimique du mercure par l'ion Cd(II), suivie par voltampérométrie (électrode de platine).

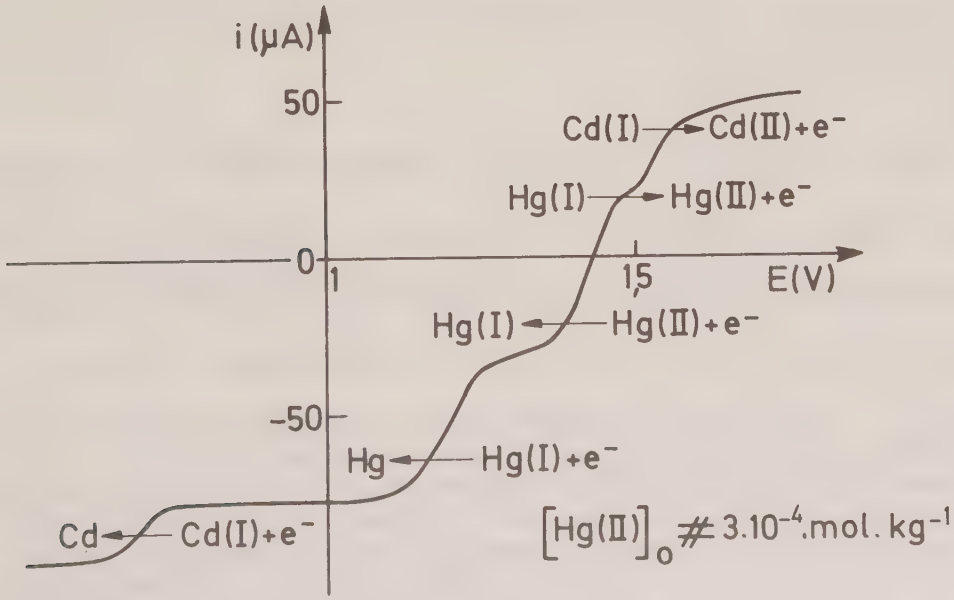

Fig. 33 .

Oxydation chimique du cadmium par l'ion Hg(II), suivie par voltampérométrie (électrode de platine).

La courbe voltampérométrique tracée à une électrode de platine, au cours de l'oxydation de Cd(s) par Hg(II) est représentée sur la figure 33. Les différentes réactions électrochimiques observées sont :

en oxydation

$$Hg(I) \rightleftarrows Hg(II) + e^-$$

$$Cd(I) \rightleftarrows Cd(II) + e^-$$

en réduction

$$Hg(II) + e^- \rightleftarrows Hg(I)$$

$$Hg(I) + e^- \rightleftarrows Hg(l)$$

$$Cd(I) + e^- \rightleftarrows Cd(s)$$

La présence de Hg(II) montre que la réaction étudiée n'a pas été complète, pour le temps de réaction choisi (quelques dizaines de minutes).

Les diagrammes potentiel d'équilibre-acidité permettent également de prévoir la corrosion des métaux. On étudiera, par exemple, l'attaque du mercure et du cadmium par HCl gazeux. Pour le mercure, les potentiels normaux E'°_{HCl/H_2} et $E'^{\circ}_{Hg/Hg(I)}$ sont très proches, la corrosion du mercure par HCl sera donc très limitée. Au contraire, l'attaque du cadmium par HCl sera complète. Aucune immunité du cadmium ne pourra être observée, dans le domaine d'acidité étudié, car les différentes espèces de Cd(I) sont solubles.

2.4 - CONCLUSION

Aucune étude de ces deux éléments, mercure et cadmium, envisageant l'influence de l'acidité n'a été publiée. Nous essaierons cependant de relever quelques points de comparaison.

Pour le mercure, différentes valeurs de potentiels normaux correspondant à deux compositions du mélange $AlCl_3$ NaCl sont rassemblées dans le tableau VI, pour la température de 210°C.

Tableau VI

		cette étude	Ref [45]	Ref [13]
pCl = 1,19	$E^\circ_{Hg/Hg_2^{2+}}$	1,28 V	1,30 V	1,195 V
	$E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg^{2+}}$	1,45 V	1,43 V	-
pCl = 5,0	$E^\circ_{Hg/Hg_2^{2+}}$	1,56 V	1,57 V	1,61 V
	$E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg^{2+}}$	1,80 V	1,82 V	-

Ces différentes valeurs sont dans l'ensemble voisines ; elles confirment donc la validité de notre étude des propriétés acides des cations Hg_2^{2+} et Hg^{2+}. Par contre, nous n'avons pas mis en évidence l'ion condensé Hg_3^{2+}. Cette constatation n'est pas incompatible avec les résultats publiés par Mamantov

[45] [46]. Deux facteurs sont déterminants pour l'existence de cet ion. D'une part la température : Hg_3^{2+} serait d'autant plus stable que la température est plus basse. D'autre part l'acidité : seuls les milieux acides permettraient l'observation de cette espèce. On peut estimer à partir des résultats publiés par Mamantov qu'à 210°C, on observerait l'existence de l'ion Hg_3^{2+} pour un milieu très acide contenant au moins 60 moles % de $AlCl_3$. Nous n'avons pas étudié, dans ce travail, de tels mélanges.

De même que pour le mercure, l'étude du cadmium ne donnera lieu à aucune comparaison avec les données publiées dans la littérature. Nous rapprocherons toutefois les résultats obtenus de ceux donnés par Delimarski [48] [49] [50] qui accordent dans le domaine de température 300°C à 500°C une stabilité aussi importante à l'espèce Cd(I). Ces dernières mesures reposent également sur des déterminations électrochimiques.

D'une manière générale, cette étude des degrés d'oxydation stables des deux éléments mercure et cadmium montre que l'influence de l'acidité sur leur comportement électrochimique est importante. Nous remarquerons également que le solvant présente un caractère acide comme l'indique la nature des espèces formées en solution. Par exemple, nous n'observons pas d'espèces anioniques du type MCl_4^{2-} comme dans les mélanges de chlorures alcalins fondus [62] [63] [69]. Il est possible que cette constatation explique la stabilité de degrés d'oxydation intermédiaires.

CHAPITRE III

LES IONS OXYDE DANS LE TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM FONDU

3.1 - INTRODUCTION.

Dans de nombreux sels fondus, l'ion oxyde joue un rôle important [58] à [70] . Il modifie considérablement les propriétés chimiques et électrochimiques des cations métalliques par formation de composés solubles ou insolubles. Les définitions de Lux-Flood font porter la notion d'acidité sur la particule O^{2-} et rendent possible le développement d'une chimie des oxydes, analogue sur le plan des raisonnements à la chimie des acides et des bases en solution aqueuse.

Les mélanges $AlCl_3$-NaCl occupent une place à part car le caractère hygroscopique de $AlCl_3$ entraîne la présence dans le sel fondu d'une quantité d'ion oxyde éventuellement importante. Bien que les travaux publiés jusqu'à maintenant n'aient jamais fait intervenir ce genre de réactions, il est vraisemblable que la présence d'ions oxyde dans $NaAlCl_4$ fondu modifiera le comportement chimique de certains cations métalliques en conduisant à la formation d'oxydes métalliques ou de composés mixtes tels que les oxychlorures.La connaissance ou la prévision de ces réactions deviendrait possible après une étude des propriétés acide-base de l'ion oxyde dans le sel fondu. Un tel travail a déjà été entrepris par Letisse [18] qui a montré que O^{2-} est une base forte. Nous avons repris et complété cette étude à la température de 210°C.

3.2 - PRINCIPES DE L'ANALYSE DU COMPORTEMENT DES IONS OXYDE.

3.2.1 - Etat de l'ion oxyde "dissous".

Le cation Al(III) est considéré comme un accepteur fort de l'ion oxyde. Pour cette raison, nous supposerons que O^{2-} n'existe dans le sel fondu que sous la forme de composés mixtes Al-O-Cl, de formules générales $AlOCl_x$, avec la charge 1-x. Par exemple, selon Letisse [18] on aurait :

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^-$$

Dans la suite de ce travail, nous symboliserons ces différentes espèces par O(-II) ; la concentration de l'ion oxyde sera mesurée par le terme

$$pO^{2-} = - \log [O(-II)]$$

où $[O(-II)]$ est exprimée en $mol.kg^{-1}$.

3.2.2 - Couples accepteur-donneur de O(-II).

Un couple accepteur-donneur de l'ion oxyde sera défini par l'équilibre :

$$\text{Accepteur} + O(-II) \rightleftharpoons \text{Donneur}$$

Par exemple, les cations métalliques sont des accepteurs. A l'opposé, l'espèce formée (oxyde ou oxychlorure) est un donneur. Si l'on ne prend pas en compte les réactions de formation d'oxychlorures, on a :

$$2M(I) + O(-II) \rightleftharpoons M_2O_{(s)}$$
$$M(II) + O(-II) \rightleftharpoons MO_{(s)}$$
$$2M(III) + 3O(-II) \rightleftharpoons M_2O_{3(s)}$$
$$M(IV) + 2O(-II) \rightleftharpoons MO_{2(s)}$$

Dans certains cas, l'oxyde formé est amphotère ; il est accepteur de O(-II) dans l'équilibre suivant :

$$MO_{(s)} + O(-II) \rightleftharpoons MO_2^{2-}$$

De même, les couples H_2O/HCl et H_2O/OH^- sont des couples accepteur-donneur de O(-II). On a :

$$H_2O_{(g)} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ HCl_{(g)} + O(-II)$$

et $$2OH^- \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + O(-II)$$

Les anions oxygénés sont le plus souvent des donneurs. Par exemple [72]

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + O(-II)$$

$$CrO_4^{2-} + 6\ Cl^- \rightleftharpoons 3\ Cl_{2(g)} + Cr(III) + 4\ O(-II)$$

Puisque Al(III) présente un caractère accepteur fort de O(-II), il est vraisemblable que l'anion $AlCl_4^-$ augmentera la force des donneurs de O(-II). La stabilité des oxydes devrait être moins grande dans $NaAlCl_4$ que dans les chlorures alcalins ou alcalino-terreux fondus. [62] [63] et [68] [69] [70].

Selon les définitions de Lux-Flood [71], les donneurs de O(-II) sont des bases, les accepteurs des acides. Pour éviter

toute confusion avec les notions d'acidité, fondées sur l'échange de la particule Cl^-, nous éviterons d'utiliser cette terminologie pour ce qui concerne l'ion oxyde.

Pour étudier les propriétés acide base de O(-II), il est nécessaire de disposer d'un donneur fort de cet ion, en vue de faire varier sa concentration (ou pO^{2-}). Il est à noter que ces variations ne seront obtenues que dans un seul sens, se traduisant par une diminution de pO^{2-} : en effet, la concentration d'ion oxyde résiduel dans le sel fondu est une limite qu'il n'est pas possible d'abaisser, sans un traitement supplémentaire du solvant.

L'expérience montre qu'il est difficile de dissoudre dans le sel fondu de nombreux oxydes métalliques tels que Na_2O, Li_2O ... qui sont dissociés très lentement. La cinétique est notablement augmentée pour des anions oxygénés IO_3^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-} ... mais les réactions mises en jeu s'accompagnent d'une oxydation des ions chlorure qui est un phénomène gênant. De même, l'emploi des hydroxydes n'est pas favorable : D'une part, pour déterminer les propriétés basiques de l'ion oxyde, il est nécessaire de tenir compte du caractère acide du proton apporté par OH^-, et d'autre part, il n'est pas possible de suivre les variations d'acidité au moyen d'une électrode indicatrice d'aluminium. Celle-ci est en effet susceptible de réduire le proton selon la réaction

$$6\ HCl_{(g)} + Al_{(s)} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 2AlCl_4^- + 3\ H_{2(g)}$$

Notre choix s'est finalement porté sur le carbonate de sodium qui permet d'introduire, de façon reproductible, des quantités variables de O(-II), sans qu'on observe l'oxydation des ions chlorure.

3.2.3 - Influence de l'acidité.

L'existence même de l'espèce $AlOCl_x$ (avec la charge 1-x) confère à l'ion oxyde des propriétés acide-base que nous schématiserons par l'équilibre suivant :

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_x + (4-x)\ Cl^-$$

Il s'ensuit que les échanges de O(-II) entre accepteurs et donneurs sont affectés par l'acidité. Ils le sont d'autant plus que l'accepteur présente le plus souvent lui aussi des propriétés acide-base. La prévision de l'influence de l'acidité sur ces réactions d'échange est assez complexe. Elle demande la connaissance simultanée des propriétés acide-base de chaque espèce mise en jeu dans la réaction étudiée.

Nous prendrons l'exemple de l'équilibre suivant :

$$M^{2+} + AlOCl_x + (4-x)\ Cl^- \rightleftharpoons MO_{(s)} + AlCl_4^-$$

On voit qu'une diminution de la concentration des ions Cl^- (c'est à dire une augmentation de la valeur de l'acidité) a pour conséquence la dissociation de l'oxyde métallique et le renforcement du caractère donneur de $MO_{(s)}$. Dans la mesure ou en milieu acide, le comportement chimique des cations métalliques

est le plus souvent indépendant de l'acidité, nous donnerons à l'équilibre précédent un caractère général, et nous noterons que les milieux acides sont caractérisés par une diminution de la force des accepteurs de O(-II). En revanche, aucune prévision qualitative n'est possible pour les milieux neutres ou basiques, une étude expérimentale sera nécessaire.

3.3 - ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES CHIMIQUES DE L'ION OXYDE.

La connaissance des propriétés acide-base de l'ion oxyde, ou la mise en évidence des différentes formes sous lesquelles il peut exister dans le tetrachloroaluminate de sodium fondu, sont le but de cette étude. L'emploi d'une électrode indicatrice de l'activité de O(-II) serait l'un des moyens de la réaliser. L'étape initiale de ce travail sera la recherche et la vérification du bon fonctionnement d'un tel système indicateur.

3.3.1 - Electrode indicatrice de O(-II).

On peut envisager différentes méthodes, en vue d'obtenir un système indicateur de l'activité des ions oxyde, dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu.

Un premier système serait le couple $O_2/O(-II)$

$$O_{2(g)} + 4e^- \rightleftharpoons 2\ O(-II)$$

Son potentiel à l'équilibre s'exprime par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{4F}\ \log\ \frac{P_{O_2}}{\left(a_{O(-II)}\right)^2}$$

Ici, l'oxygène n'étant pas électroactif, sans doute pour des raisons d'insolubilité, nous ne pourrons employer ce système. Il n'est pas non plus possible d'utiliser une électrode à

membrane de zircone stabilisée à la chaux [69][70], indicatrice de pO^{2-}, mais dont le fonctionnement convenable n'est observé que pour des températures beaucoup plus élevées que celle à laquelle nous opérons.

La seule possibilité envisageable pour cette étude, réside dans l'utilisation d'une électrode dite du "deuxième genre" : Le potentiel d'une électrode d'un métal M en présence de son oxyde insoluble est relié à l'activité de O(-II). Considérons la réaction électrochimique :

$$M_{(s)} + O(-II) \rightleftharpoons MO_{(s)} + 2e^-$$

En posant égales à l'unité les activités de $M_{(s)}$ et de $MO_{(s)}$, le potentiel d'équilibre, donné par la loi de Nernst, est :

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3 \frac{RT}{2F} pO^{2-} - 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log \gamma O(-II)$$

Différentes électrodes de ce type ont déjà été utilisées dans d'autres sels fondus [66][73] et ont donné des résultats satisfaisants. Il faut cependant noter certains inconvénients inhérents au principe sur lequel repose ce système indicateur : Ce type d'électrode ne pourra être utilisé ni dans un milieu oxydant ni dans un milieu réducteur susceptible ou d'oxyder le métal M ou de réduire l'oxyde métallique MO. En outre, la solubilité de l'oxyde MO, variable avec l'acidité (cf. § 3.2.3) limitera l'emploi de cette électrode. Pour chaque couple $M/MO_{(s)}$, il sera nécessaire de définir le domaine d'acidité dans lequel on observe un fonctionnement convenable du système indicateur de pO^{2-}.

L'expérience, appuyée sur des mesures électrochimiques détaillées dans les paragraphes suivants, nous a montré que le système Ni/NiO convient dans une partie du domaine d'acidité étudié.

a) Etude expérimentale de l'oxydation du nickel.

Du fait que l'oxydation d'une électrode de nickel s'accompagne, dans une grande partie du domaine d'acidité ($pCl \leqslant 4,2$) d'une passivation, [74] nous avons été amené, pour étudier l'oxydation électrochimique de ce métal, à mettre en oeuvre une méthode en régime de diffusion non stationnaire : la chronoampérométrie à potentiel constant [15][46][27]. Nous avons détaillé dans l'annexe I, les principales caractéristiques de cette méthode et son application dans le cas particulier du nickel. Les courbes obtenues, que nous avons représentées sur la figure 34, montrent l'existence de plusieurs vagues limitées par la diffusion. La relation entre la valeur du courant limite de diffusion i_1, pour E = 1,350 V, et la concentration de O(-II) lorsqu'on l'augmente par addition de carbonate de sodium est représentée sur la figure 35.

Enfin, des mesures potentiométriques confirment l'intervention de l'ion oxyde dans la réaction d'oxydation d'une électrode de nickel. La figure 36 montre les variations du potentiel de l'électrode de nickel, recouverte en partie de l'espèce formée en oxydation, lorsqu'on augmente la concentration de l'ion O(-II). Sur le plan pratique, il est nécessaire de s'affranchir des variations d'acidité consécutives à l'addition

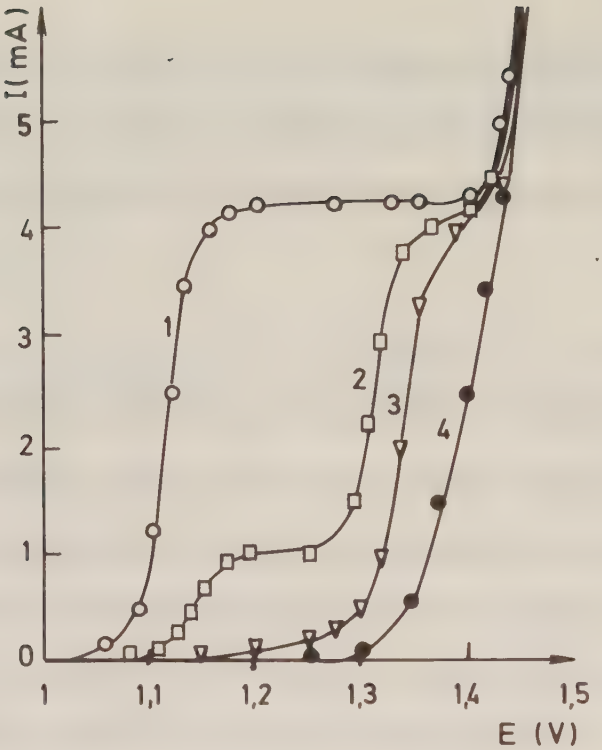

Fig. 34 .

Voltampérogrammes, obtenus par la méthode des impulsions croissantes, à une électrode de nickel à pO^{2-} = Cte et à pCl variable

o à pCl = 1,3 , □ à pCl = 2,5 , ▽ à pCl = 3,0 , • à pCl = 3,7

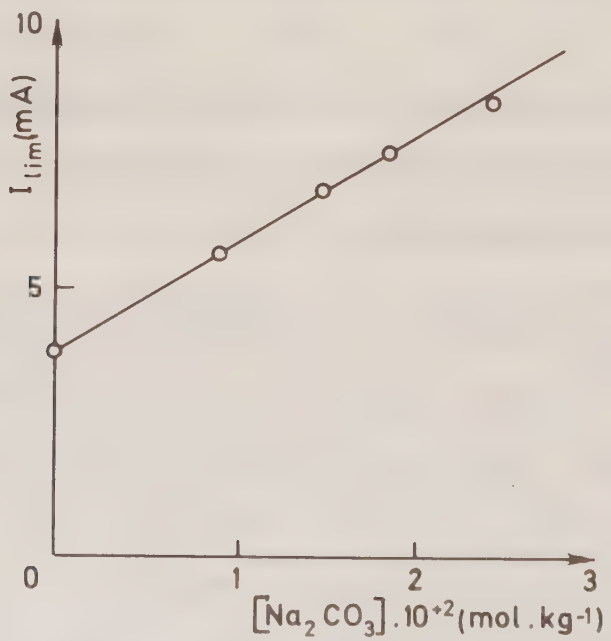

Fig. 35 .

Relation entre le courant limite de diffusion, à E = 1,35 V, et la quantité de carbonate de sodium ajoutée (mol.kg^{-1}).

de carbonate de sodium. Cette opération est réalisée par l'oxydation électrochimique à intensité constante d'une électrode d'aluminium. Les ions Cl^- libérés par l'addition de carbonate de sodium sont consommés selon la réaction

$$Al_{(s)} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4 + 3e^-$$

b) Interprétation.

Les courbes voltampérométriques relatives à l'oxydation d'une électrode de nickel montrent en milieu basique ou faiblement acide, une limitation du courant de diffusion qui se traduit par l'existence d'une ou deux vagues dont la hauteur totale reste constante, lorsque l'acidité varie. Donc, cette limitation globale ne peut être attribuée aux ions chlorure mais à une autre espèce, qui est nécessairement l'ion oxyde O(-II).

La vague unique, observée en milieu basique de pCl=1,3, doit être attribuée à la diffusion de O(-II). Elle correspond à la réaction schématisée par :

$$Ni_{(s)} + O(-II) \rightleftharpoons NiO_{(s)} + 2e^-$$

Nous lui attribuerons l'équation

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log(i_l - i)$$

La transformée obtenue est représentée sur la figure 36. Elle est linéaire avec pour pente une valeur proche de

$2{,}3\frac{RT}{2F}$. Nous pouvons donc conclure à la réversibilité du système étudié. On constate cependant, pour les plus faibles valeurs de l'intensité, un écart avec cette loi ; celui-ci peut être imputable à l'activité de NiO, non égale à l'unité.

Remarque.

Si nous tenons compte de la forme sous laquelle existe l'ion O(-II) en solution ($AlOCl_x$ avec la charge 1-x) nous écrirons l'oxydation du nickel selon :

$$Ni_{(s)} + AlOCl_x + (4-x)Cl^- \rightleftharpoons NiO_{(s)} + AlCl_4^- + 2e^-$$

et nous prendrons pour équation de cette courbe

$$E = E'^{\circ} + 2{,}3\frac{RT}{2F} \log (i_l - i)\,(i'_l - i)^{4-x}$$

où i_l est le courant limite de diffusion observé expérimentalement

et i'_l un courant limite de diffusion qui serait observé si la diffusion des ions Cl^- était la cause de la limitation du courant. Nous calculerons ce terme selon la relation établie en annexe

$$i'_l = \frac{n.F.A.D_{Cl^-}^{1/2}}{\pi^{1/2}.\, t^{1/2}} \cdot [Cl^-]$$

Nous avons obtenu numériquement i'_l = 16,6 mA.

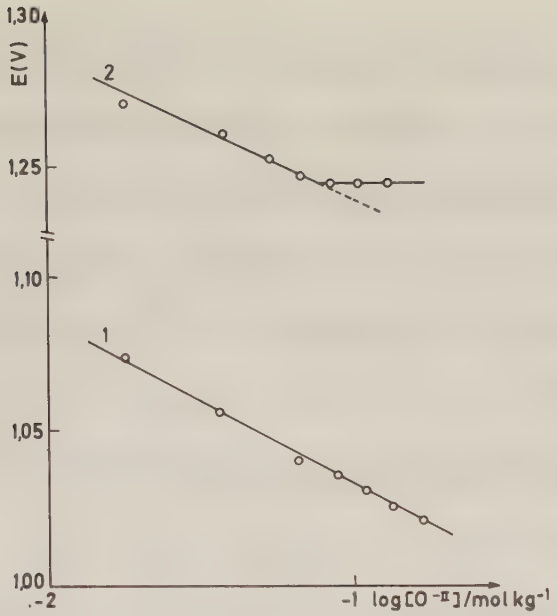

Fig. 36 .

Variation du potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$ en fonction du pO^{2-}

(1) à pCl = 1,9 ,(2)à pCl = 3,9.

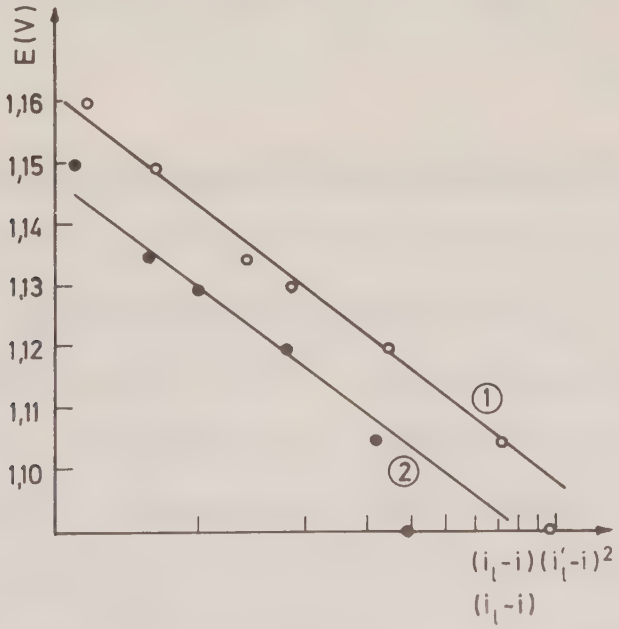

Fig. 37 .

Vérification de la réversibilité du système $Ni/NiO_{(s)}$

(1) selon l'équation $E = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log (i_l-i)(i'_l-i)^2$

(2) ou selon l'équation simplifiée

$$E = E'^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log (i_l - i)$$

La courbe transformée est représentée sur la figure 36, en prenant x = 2, qui est une valeur probable. On conclue également à la réversibilité du système étudié et on vérifie de plus par comparaison avec la première transformée qu'il est justifié de ne pas tenir compte, pour cette courbe, de la diffusion des ions chlorure.

Les courbes voltampérométriques de la figure 34 donnent lieu à une interprétation plus générale qui fait intervenir les propriétés acide-base de l'espèce $AlOCl_x$. Deux réactions électrochimiques représentent l'oxydation du nickel.

en milieu basique

$$Ni_{(s)} + AlOCl_x + (4-x)Cl^- \rightleftharpoons NiO_{(s)} + AlCl_4^- + 2e^- \quad (1)$$

en milieu acide

$$Ni_{(s)} + AlOCl_x + (7-2x)AlCl_4^- \rightleftharpoons NiO_{(s)} + (4-x)\,Al_2Cl_7^- + 2e^- \quad (2)$$

Pour la première réaction, deux possibilités de limitation du courant apparaissent : l'une par la diffusion de $AlOCl_x$, l'autre par la diffusion des ions Cl^-. Pour la seconde réaction, seule l'espèce $AlOCl_x$ apportera la limitation du courant. De plus,les courbes tracées pour la seconde réaction seront déplacées vers des potentiels plus positifs. Les courbes que nous avons obtenues, illustrent les différentes possibilités. Les courbes (1) et (3) ne présentent qu'une seule vague de même hauteur ; la limitation du courant incombe donc à la diffusion de l'ion O(-II). De plus,les positions relatives de ces

deux vagues montrent que la réaction électrochimique d'oxydation du nickel est pour la première la réaction (1), pour la seconde la réaction (2). La courbe (2) a été tracée en milieu neutre ; on observe deux vagues. La première limitation est apportée par la diffusion des ions Cl^-, la seconde par $AlOCl_x$. Enfin, la courbe (4) ne présente aucune limitation du courant d'oxydation. La réaction électrochimique qui lui correspond est :

$$Ni_{(s)} \rightleftharpoons Ni(II) + 2e^-$$

On en déduit qu'en milieu acide de pCl $\geqslant$ 4, l'oxyde de nickel NiO est dissous selon la réaction :

$$NiO_{(s)} + (4-x)\ Al_2Cl_7^- \rightleftharpoons Ni(II) + AlOCl_x + (7-2x)AlCl_4^-$$

La réaction d'oxydation du nickel offre, en milieu basique, une double possibilité de limitation du courant. Par conséquent, une détermination ampérométrique de la concentration de O(-II) devra, pour ces milieux, être réalisée en effectuant la mesure de l'intensité à un potentiel correspondant au palier de la seconde vague. Nous avons étudié, pour E = 1,35 V, la relation entre l'intensité du courant et la concentration de O(-II). La courbe obtenue, représentée sur la figure 35, est linéaire et conduit par extrapolation à i = o, à la concentration d'ion oxyde résiduel dans le sel fondu. L'ordre de grandeur est le suivant :

$$\left[O(-II)\right]_o = (1,8 \pm 0,1)10^{-2}\ mol.kg^{-1}$$

Cette quantité est importante ; elle est du même ordre de grandeur que la concentration des ions Cl^- en milieu basique.

Les mesures potentiométriques, que nous avons réalisées, confirment la formation de l'espèce insoluble $NiO_{(s)}$ et montrent la validité du système $Ni/NiO_{(s)}$ en tant qu'indicateur de pO^{2-}. La loi de Nernst donne le potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$. En posant égales à l'unité les activités de $Ni_{(s)}$ et $NiO_{(s)}$, on a

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3 \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{(AlOCl_x)\ (Cl^-)^{4-x}}$$

et pour un milieu d'acidité donnée

$$E_{eq} = E'^\circ + 2{,}3 \frac{RT}{2F}\ pO^{2-}$$

La figure 36 montre les variations du potentiel d'équilibre de cette électrode en fonction de pO^{2-}, pour deux valeurs de l'acidité pCl 1,9 et pCl = 3,9. Les pentes des courbes obtenues sont proches de la valeur théorique $2{,}3 \frac{RT}{2F}$ à 210°C, soit 48 mV.

En conclusion, l'ensemble de ces mesures électrochimiques montre que l'espèce formée par oxydation du nickel est l'oxyde insoluble NiO et que l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ est indicatrice de pO^{2-}. Les courbes représentées sur la figure 36 suggèrent une remarque importante. La courbe potentiométrique obtenue en milieu acide montre que le potentiel de l'électrode indicatrice $Ni/NiO_{(s)}$ est constant à partir d'une certaine valeur de

pO^{2-}. Le phénomène coïncide avec l'apparition d'un précipité qui est, nous le verrons dans la suite, de l'alumine Al_2O_3. La courbe obtenue en milieu basique présenterait cette limitation pour une valeur de pO^{2-} inférieure à celle observée précédemment. Il faut donc supposer que la solubilité de l'alumine est augmentée en milieu basique. L'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ fournira, lors de l'étude des propriétés acide-base de l'ion oxyde, la possibilité d'évaluer ces phénomènes.

3.3.2 - Caractère basique des ions O^{2-}.

Selon Letisse [18] , l'ion oxyde présenterait dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu à 175°C, un caractère basique fort, représenté par la réaction :

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^-$$

L'existence de l'espèce AlOCl est incompatible avec les observations expérimentales que nous avons faites sur la solubilité de l'alumine en fonction de l'acidité. (voir § 3.3.3). Pour cette raison, nous nous proposons d'éclaircir ces contradictions par une étude des propriétés acide-base de l'ion oxyde. Pour réaliser cette étude, différentes méthodes seront mises en jeu. Nous déterminerons tout d'abord les variations d'acidité consécutives à l'addition de O^{2-}. Nous étudierons ensuite les variations avec l'acidité du potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$. L'ensemble des résultats obtenus permettra l'identification des différentes formes de O(-II) en solution dans le sel fondu.

a) partie expérimentale.

L'étude de O(-II) par titrages acide-base a été réalisée en ajoutant au solvant préalablement acidifié des quantités croissantes de carbonate de sodium. Les variations d'acidité qui en résultent, ont été suivies au moyen d'une électrode indicatrice d'aluminium. L'une des courbes obtenues est représentée sur la figure 38.

Le principe de ce titrage restant le même, nous avons procédé d'une façon différente. La diminution d'acidité provoquée par l'addition de carbonate de sodium est neutralisée par l'oxydation électrochimique d'une électrode d'aluminium selon la réaction :

$$Al_{(s)} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^- + 3e^-$$

La quantité d'électricité nécessaire pour ramener l'acidité à sa valeur initiale est liée à la nature de la réaction acide-base mise en jeu dans la dissolution de Na_2CO_3.

Les variations en fonction de l'acidité, du potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ doivent être mesurées à pO^{2-} constant. Nous avons pris la concentration minimale soit $[O(-II)]_o \neq 1.8.10^{-2}$ mol.kg^{-1}. Pour ces conditions opératoires, on constate qu'en milieu acide de $pCl \geqslant 4$, le potentiel d'équilibre de l'électrode est constant. Ce phénomène s'explique par la dissolution de l'oxyde de nickel selon l'équilibre :

$$NiO_{(s)} + (4-x)\ Al_2Cl_7^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + AlOCl_x + (7-2x)\ AlCl_4^-$$

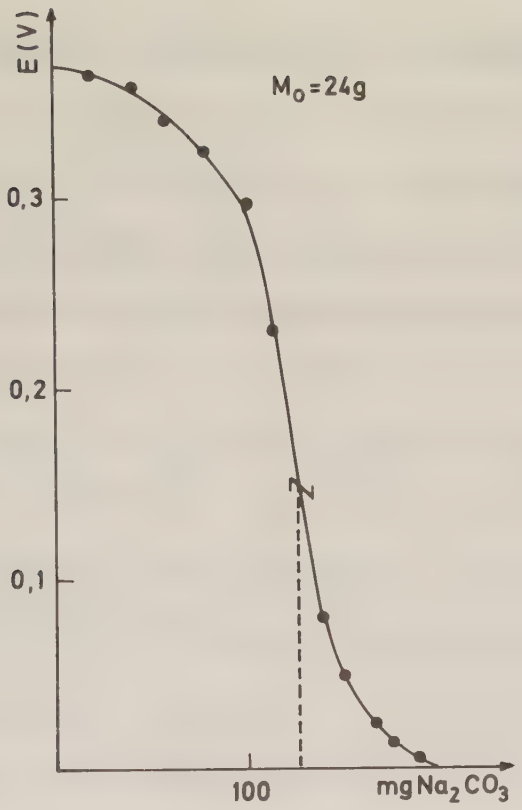

Fig. 38 .

Courbe potentiométrique de titrage de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ par Na_2CO_3 (électrode indicatrice d'aluminium).

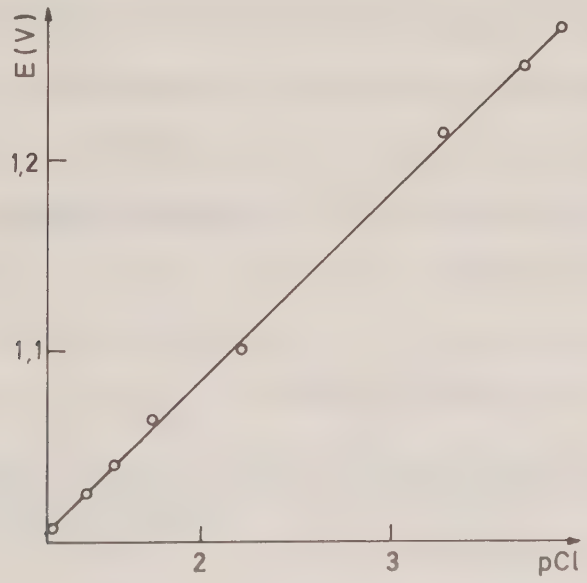

Fig. 39 .

Variation en fonction de l'acidité, du potentiel d'équilibre du système

$Ni/NiO_{(s)}$ à pO^{2-} = Cte ($[O(-II)]$ = $1,8.10^{-2}$ $mol.kg^{-1}$)

Pour continuer à utiliser l'électrode indicatrice de pO^{2-}, l'oxyde $NiO_{(s)}$ se dissolvant, il est nécessaire de déplacer l'équilibre en augmentant la concentration de Ni^{2+}. Pratiquement, on oxyde électrochimiquement, à intensité constante, une électrode de nickel de grande surface, en milieu très acide (pCl ≠ 5,4). Les courbes obtenues, représentées sur la figure 40, montrent l'évolution en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$. Les variations d'acidité sont obtenues, dans ce cas, en neutralisant progressivement l'acide fort, $Al_2Cl_7^-$, par addition de chlorure de sodium.

b) interprétation des résultats.

Les courbes de titrage de $Al_2Cl_7^-$ par O^{2-} sont identiques à celles qu'on obtient au cours du titrage d'un acide fort par une base forte ; le comportement de O^{2-} est donc celui d'une base forte. La position du point équivalent précise la nature de la réaction de titrage : Connaissant la concentration initiale d'acide fort $Al_2Cl_7^-$, on calcule le nombre d'ions chlorure, n, libérés par un ion O^{2-}. Quatre déterminations nous ont donné le résultat suivant :

$$n = 2,05 \pm 0,24$$

La détermination coulométrique des ions Cl^- libérés, nous a donné un résultat identique

pour pCl = 2, cinq mesures ont donné :

$$n = 1,85 \pm 0,05$$

pour pCl = 3,7 nous avons obtenu, pour quatre déterminations :

$$n = 1,95 \pm 0,08.$$

Les titrages acide-base mettent en évidence le caractère basique fort de l'ion O^{2-}. Nous le représenterons par la réaction

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\ Cl^-$$

Ces résultats sont complétés par l'étude des variations en fonction de l'acidité du potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$. A concentration constante de O(-II), ce potentiel est donné par la relation :

$$E_{eq} = Cte + 2,3 \frac{RT}{2F} (4-x)\ pCl$$

Sur les courbes obtenues (figures 39 et 40) on distingue deux droites ; l'une en milieu basique et faiblement acide a pour pente 94 mV, l'autre en milieu acide a pour pente 145 mV. Chacune de ces droites correspond au domaine d'existence d'une seule espèce $AlOCl_x$. Compte tenu de la valeur de $2,3 \frac{RT}{2F}$ à 210°C, la pente de ces droites permet d'identifier la formule de $AlOCl_x$. En milieu basique et faiblement acide, l'ion oxyde existe sous la forme $AlOCl_2^-$; en milieu plus acide on observe l'existence de l'espèce AlOCl.

Ces courbes confirment l'existence de l'espèce $AlOCl_2^-$ et mettent en évidence, en milieu très acide, l'autre espèce AlOCl. En considérant qu'à l'intersection des deux droites on

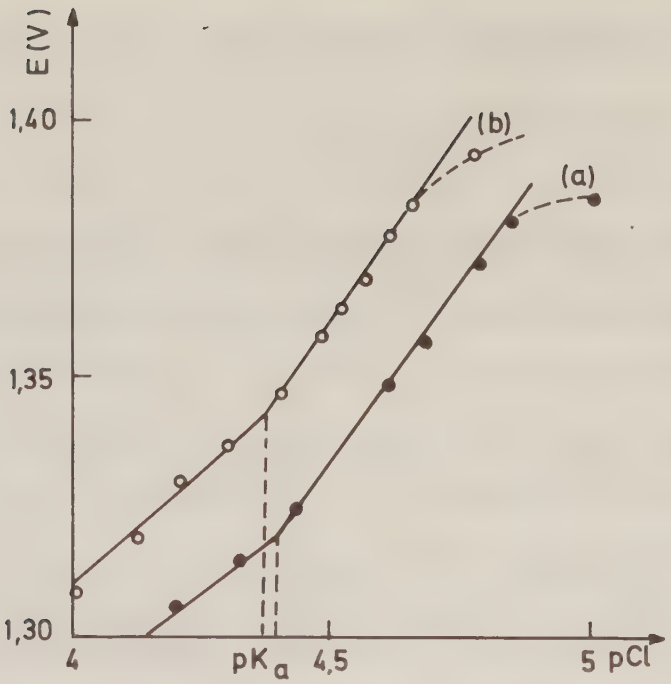

Fig. 40 .

Variation en fonction de l'acidité, du potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$ ($pCl \geqslant 4$).

(a) $[N_i^{2+}]_o \# 1{,}5\ 10^{-2}$ mol.kg^{-1} , $[O(-II)]_o \# 3.10^{-2}$ mol.kg^{-1}

(b) $[N_i^{2+}]_o = 2.10^{-2}$ mol.kg^{-1} , $[O(-II)]_o \# 3{,}3.10^{-2}$ mol.kg^{-1}

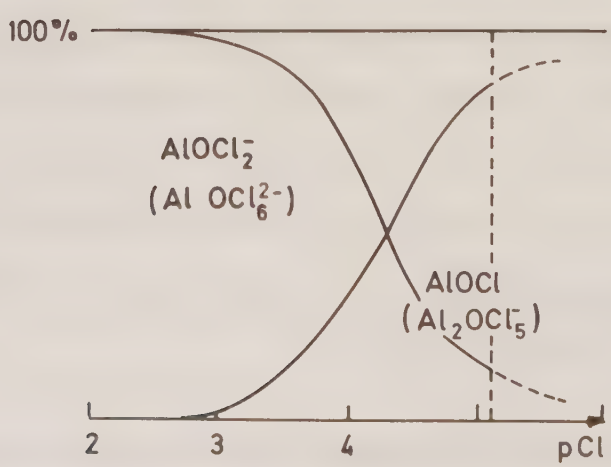

Fig. 41 .

Diagramme de répartition, en fonction de l'acidité, des espèces $AlOCl_2^-$ et AlOCl.

a $[AlOCl] = [AlOCl_2^-]$, nous aurons un ordre de grandeur de la constante

$$K_A = \frac{[AlOCl][Cl^-]}{[AlOCl_2^-]}$$

à l'intersection $K_A = [Cl^-]$

on en déduit $pK_A = -\log K_A = 4,35$

où K_A est exprimée en $mol.kg^{-1}$.

En conclusion, cette étude montre que l'ion O^{2-} est une base forte dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu. Deux équilibres rendent compte de ce caractère :

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\ Cl^-$$

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^-$$

L'espèce $AlOCl_2^-$ est elle même une base faible de $pK_A = 4,35$. Nous avons schématisé ces propriétés sous la forme d'un diagramme de répartition. (figure 41).

Pour des raisons structurales [18] il est possible que les espèces solvatées soient respectivement $Al_2OCl_6^{2-}$ et $Al_2Cl_5^-$. Les réactions précédentes s'écriraient alors :

$$O^{2-} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2OCl_6^{2-} + 2\ Cl^-$$

et $$O^{2-} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2OCl_5^- + 3\ Cl^-$$

Remarques

- Les courbes présentées sur la figure 40, ont été obtenues à partir d'un mélange initialement très acide (55 moles % $AlCl_3$, 45 moles % NaCl). Connaissant la concentration de Ni^{2+} introduit coulométriquement, on calcule celle de O(-II) ; nous avons trouvé dans ce cas une valeur supérieure à 3.10^{-2} mol.kg^{-1}. Cette valeur est notablement supérieure à celle qùe nous avons mesurée dans le mélange fondu basique et purifié selon la méthode décrite plus haut. Nous émettrons donc l'hypothèse que la concentration finale de O(-II) dépend de la composition du mélange préparé et qu'elle sera d'autant plus faible que le mélange sera plus basique. Pour le mélange saturé en chlorure de sodium cette valeur est $[O(-II)]_o = 1,8.10^{-2}$ mol.kg^{-1}.

- L'espèce AlOCl n'a pas été mise en évidence au cours des titrages acide-base. Le domaine de prédominance de cette forme se situe en milieu trop acide ($[Al_2Cl_7^-] \geqslant 4.10^{-1}$ mol.kg^{-1}) et les variations d'acidité observées sont dues pour la plus grande part aux variations de concentration de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$.

3.3.3 - Solubilité de l'alumine dans $NaAlCl_4$. Variation en fonction de l'acidité.

Lorsqu'on augmente la concentration de O(-II), on constate l'apparition d'un précipité d'alumine Al_2O_3. Ce phénomène influe sur les propriétés acide-base de l'ion oxyde. Nous en ferons l'étude selon les principes développés dans le paragraphe précédent.

Une courbe de titrage est représentée sur la figure 43. Elle montre les variations du potentiel d'équilibre d'une électrode d'aluminium au cours du titrage de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ par O^{2-}, lorsque la solubilité de l'alumine est atteinte.

De même les variations, en fonction de l'acidité, du potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ sont affectées par la présence du précipité d'alumine. Nous les avons représentées sur la figure 42.

La courbe de titrage que nous avons obtenue est identique à celle du titrage d'un acide fort par une base forte ; l'ion O^{2-} reste donc une base forte quand la solubilité de l'alumine est atteinte. De plus, la position du point équivalent indique le nombre d'ions Cl^- libérés par ion O^{2-}, les résultats sont les suivants :

$$n = 2,57 \pm 0,3$$

Compte tenu de cette valeur, nous écrirons comme réaction de titrage

$$3\ O^{2-} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^-$$

On calcule en effet pour cette réaction qu'un ion O^{2-} libère huit tiers d'ions Cl^-. La concordance entre cette valeur et la valeur expérimentale indique la validité de ces hypothèses.

Les variations du potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ en fonction de l'acidité confirment ces résultats. La pente expérimentale de la droite que nous avons obtenue, estimée

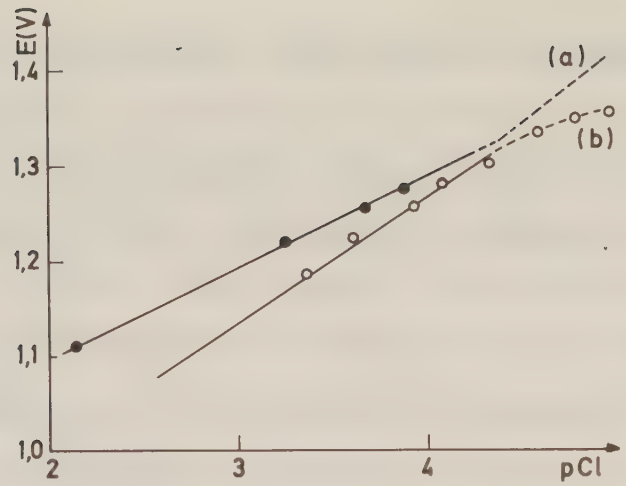

Fig. 42 .

Variation, en fonction de l'acidité, du potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$

(a) à pO^{2-} = Cte, (b) en présence du précipité d'alumine Al_2O_3.

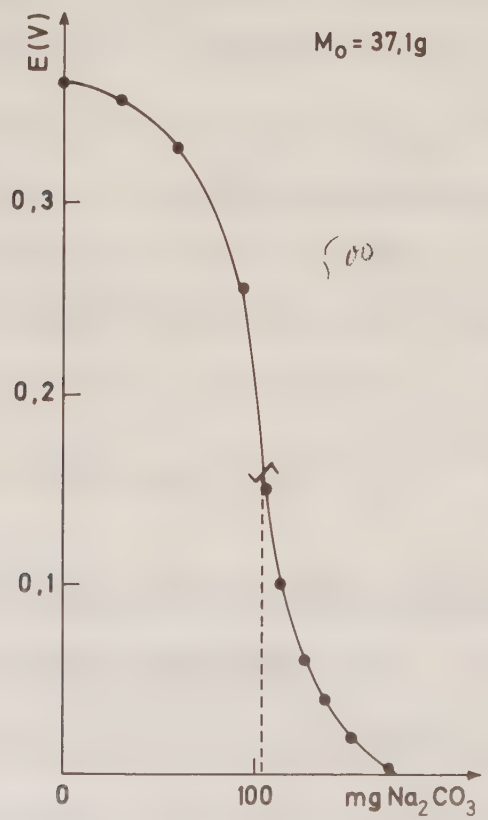

Fig. 43 .

Courbe potentiométrique de titrage de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ par O^{2-} en présence de $Al_2O_{3(s)}$, (Electrode indicatrice d'aluminium).

par la méthode des moindres carrés, est de l'ordre de 130 mV. Si nous supposons que la réaction électrochimique d'oxydation du nickel s'écrit :

$$3\ Ni_{(s)} + Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^- \rightleftharpoons 3\ NiO_{(s)} + 2AlCl_4^- + 6e^-$$

le potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$, donné par la loi de Nernst, est :

$$E_{eq} = Cte + 2{,}3\ \frac{RT}{F}\ \frac{4}{3}\ pCl$$

A 210°C, la valeur théorique de $2{,}3\ \frac{4\ RT}{3F}$ est 127 mV.

Les variations expérimentales suivent donc sensiblement la loi théorique. On constate cependant pour les milieux basiques un léger écart ; celui-ci pourrait être dû à un comportement non idéal des solutions ou éventuellement à une précipitation de l'espèce $Na^+\ AlOCl_2^-$.

Nous considèrerons que dans la plus grande partie du domaine d'acidité étudié, les plus grandes valeurs de la concentration d'ion oxyde sont atteintes en présence du précipité de Al_2O_3. Puisque cet ion solvaté existe sous deux formes différents $AlOCl_2^-$ et AlOCl, la solubilité de l'alumine, notée $S_{O(-II)}$, sera donnée par la relation

$$S_{O(-II)} = S_{AlOCl_2^-} + S_{AlOCl}$$

où $S_{AlOCl_2^-}$ et S_{AlOCl} représentent respectivement les concentrations des espèces $AlOCl_2^-$ et AlOCl en équilibre avec Al_2O_3.

Le calcul de ces grandeurs sera fait de la manière suivante :

Les variations du potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ en fonction de l'acidité et de la concentration de O(-II) sont exprimées par les deux relations déduites des résultats du paragraphe 3.3.2, soient :

$$E(V) = 0,81 - 0,048 \log [AlOCl_2^-] + 0,096\ pCl$$

$$E(V) = 0,60 - 0,048 \log [AlOCl] + 0,144\ pCl$$

A partir de ces relations et des valeurs expérimentales du potentiel d'équilibre du système $Ni/NiO_{(s)}$ en présence d'alumine, on calcule $S_{AlOCl_2^-}$ et S_{AlOCl}.

Nous avons obtenu

$$\log S_{AlOCl_2^-} = 1,30 - \frac{2}{3}\ pCl$$

$$\log S_{AlOCl} = -3,07 + \frac{1}{3}\ pCl$$

On en déduit la solubilité de l'alumine $S_{O(-II)}$. Nous avons représenté sur la figure 44, les variations de ces trois grandeurs en fonction de l'acidité.

Ces relations qui donnent les valeurs $S_{AlOCl_2^-}$ et S_{AlOCl} sont l'expression de la loi d'action de masse appliquée aux équilibres de précipitation ou de dissolution de l'alumine

$$Al_2O_{3(s)} + AlCl_4^- + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 3\ AlOCl_2^-$$

$$K_1 = \frac{S^3_{AlOCl_2^-}}{[Cl^-]^2} = 10^{3,9}\ mol.kg^{-1}$$

et

$$Al_2O_{3(s)} + AlCl_4^- \rightleftharpoons 3\ AlOCl + Cl^-$$

$$K_2 = S^3_{AlOCl} \cdot [Cl^-] = 10^{-9,2}\ mol^4.kg^{-4}.$$

On observe, pour les milieux acides ($pCl = 4,4$) un minimum de la solubilité de l'alumine, qui est d'environ 4.10^{-2} $mol.kg^{-1}$. La solubilité augmente vers les milieux basiques ou acides. Pour le mélange le plus basique elle devrait être la plus importante mais nous avons observé expérimentalement une valeur inférieure à celle calculée.

A l'aide des résultats établis dans ce chapitre, nous examinerons les conséquences de la dissolution de l'alumine dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu. La réaction de dissolution est la suivante :

$$Al_2O_{3(s)} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\ AlOCl$$

A partir d'un mélange neutre (mélange équimolaire) on observera par dissolution de Al_2O_3, compte tenu de la constante d'acidité K_A du couple $AlOCl/AlOCl_2^-$ une variation de l'acidité jusqu'à $pCl = 4,35 + \log 2$ c'est à dire $pCl = 4,65$. Pour cette valeur de l'acidité, la solubilité de l'alumine n'est que de 0,13 % en poids.

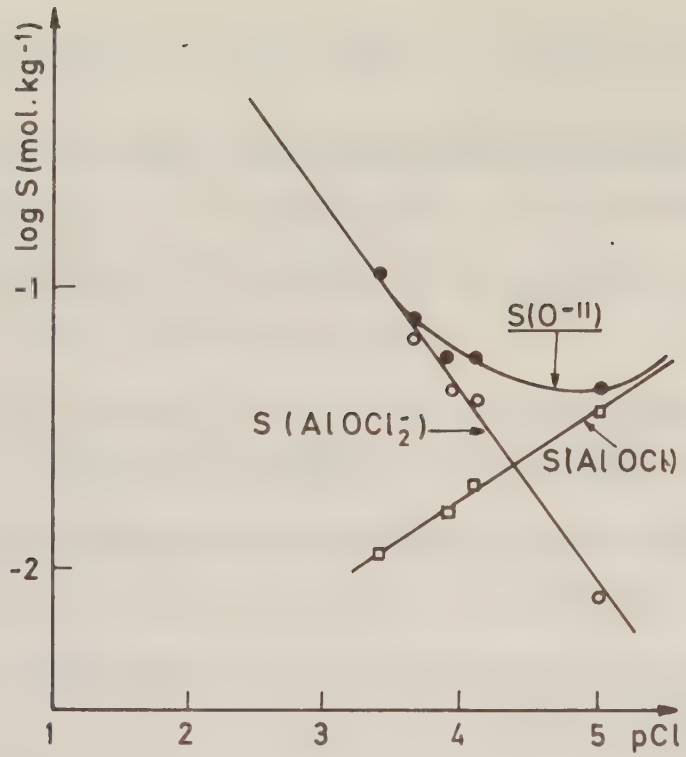

Fig. 44 .

Solubilité apparente de l'alumine.

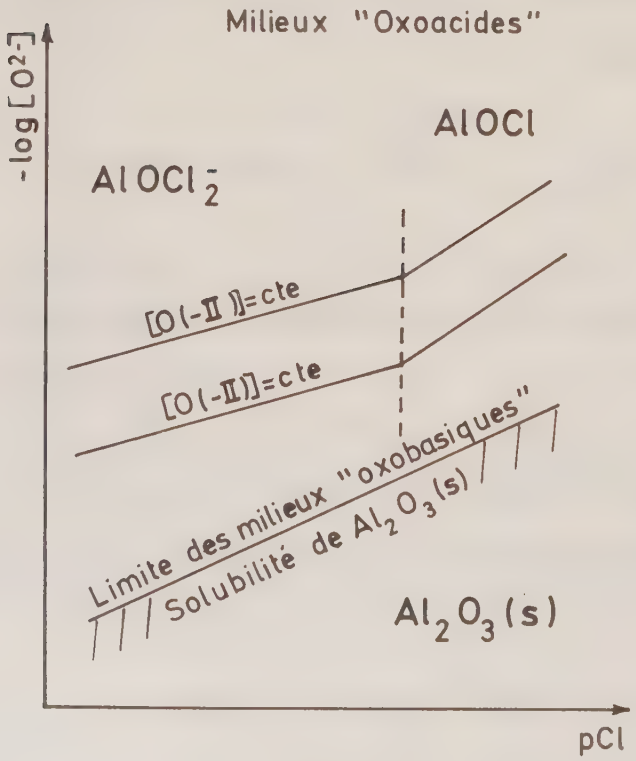

Fig. 45 .

Variation en fonction de l'acidité de-log $[O^{2-}]$

3.4 - CONCLUSION.

Cette étude montre que le comportement de l'ion oxyde dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu est complexe. Cette complexité est due à l'intervention des ions chlorure dans les réactions de formation des différentes espèces : $AlOCl_2^-$ (ou $Al_2OCl_6^{2-}$), AlOCl (ou $Al_2OCl_5^-$) et l'alumine Al_2O_3 . Ainsi, trois équilibres rendent compte du caractère basique de O^{2-}.

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\ Cl^-$$

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^-$$

$$\text{et} \quad 3\ O^{2-} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^-.$$

Le premier de ces équilibres rend l'ion O^{2-} comparable à l'ion F^- qui présente dans $NaAlCl_4$ un comportement de base faible [14] suivant le schéma :

$$AlCl_4^- + F^- \rightleftharpoons AlFCl_2 + 2\ Cl^-$$

Equilibre dont la constante K_A a pour valeur $10^{-3,5}$ mol.kg^{-1}, à 210°C.

Les résultats exposés dans ce chapitre expliquent en partie ceux obtenus par Letisse [18] . Il est vraisemblable qu'à 175°C, la solubilité de l'alumine est plus faible qu'à 210°C. Il serait alors difficile par un titrage acide-base, de distinguer entre les deux réactions suivantes :

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^- \quad (n=3)$$

$$3\ O^{2-} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^- \quad (n=2,7)$$

D'une manière générale, la solubilité de l'alumine dans $NaAlCl_4$ fondu à 210°C reste faible par comparaison avec celle dans la cryolithe fondue à 800°C. Elle est cependant suffisamment grande pour provoquer des effets notables. Elle peut affecter le comportement chimique et électrochimique des cations métalliques par formation d'oxyde insolubles ou d'oxychlorures et expliquer la corrosion ou la passivation des métaux. Si nous prenons l'exemple du nickel, il est protégé de la corrosion, dans une grande partie du domaine d'acidité par la formation d'une couche d'oxyde NiO insoluble. Ce domaine de passivation sera également celui pour lequel on observe que le système $Ni/NiO_{(s)}$ est indicateur de pO^{2-}.

L'influence de l'acidité sur les réactions d'échange de O(-II) est difficilement prévisible ; nous avons montré au début de ce chapitre (§ 3.2.3) qu'il est nécessaire de connaître les propriétés acide-base du cation entrant dans ces réactions. Compte tenu des résultats relatifs à l'ion oxyde nous essaierons cependant d'estimer la seule influence du comportement chimique de O(-II), dans $NaAlCl_4$ fondu, sur ces équilibres.

Pour faire cette estimation, nous nous intéresserons à la concentration d'ion O^{2-} libre ; du fait du pouvoir accepteur fort de Al(III), cette grandeur est vraisemblablement très faible mais elle offre, de la même façon que O(-II), la possibilité d'étudier les réactions d'échange de l'ion oxyde. Nous

écrirons par exemple l'équilibre :

$$MO_{(s)} \rightleftharpoons M(II) + O^{2-}$$

Les variations de la concentration de O^{2-} en fonction de l'acidité sont calculées à partir des équilibres suivants :

en milieu basique ou faiblement acide

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\ Cl^-$$

équilibre caractérisé par la constante K_1

ou en milieu très acide ($pCl \geqslant 4{,}35$)

$$O^{2-} + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\ Cl^-$$

équilibre de constante K_2

on a dans le premier cas

$$[O^{2-}] = K_1 \ [AlOCl_2^-] . [Cl^-]^2$$

et dans le second

$$[O^{2-}] = K_2 \ [AlOCl] . [Cl^-]^3$$

Pour une valeur donnée de $[O(-II)]$, les variations de O^{2-} en fonction de l'acidité sont données par les relations

$$-\log [O^{2-}] = A + 2\ pCl$$

et $$-\log [O^{2-}] = B + 3\ pCl$$

La plus grande valeur de O^{2-} est atteinte en présence du précipité d'alumine. On a alors

$$Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ AlCl_4^- + 3\ O^{2-}$$

Les variations de la concentration de O^{2-} en présence d'alumine, sont données, en fonction de l'acidité, par la relation :

$$-\log [O^{2-}] = C + \frac{8}{3}\ pCl$$

Cette dernière relation exprime les variations en fonction de l'acidité de la plus grande valeur de $[O^{2-}]$ (milieux oxobasiques selon Lux-Flood [71]). A l'opposé, il n'existe pas de limitations vers les plus faibles valeurs de $[O^{2-}]$ (milieux oxoacides), une limitation expérimentale sera apportée par l'introduction d'un accepteur fort de O^{2-}. Nous avons représenté sur la figure 45, les variations de $[O^{2-}]$ en fonction de l'acidité.

Le passage des milieux basiques aux milieux acides a pour conséquence une diminution de la concentration de O^{2-}. A titre d'exemple entre le milieu basique de pCl = 1,2 et le milieu acide de pCl = 5,1 , on calcule une différence d'environ dix unités de $\log [O^{2-}]$. On conçoit donc qu'un grand nombre d'oxydes métalliques seront solubles en milieu acide : d'une manière générale, l'augmentation de l'acidité se traduit par une diminution du pouvoir accepteur des cations métalliques vis à vis de O^{2-} (ou de O(-II)).

Ces considérations ne gardent cependant qu'un caractère qualitatif : une variation de dix unités de log $[O^{2-}]$ ne coïncide pas toujours avec une augmentation équivalente de la solubilité de l'oxyde métallique. Un calcul complet tiendra compte des propriétés acides de l'accepteur de O^{2-}.

En conclusion, les résultats de cette étude montrent la différence essentielle qui existe entre les mélanges fondus $AlCl_3$-NaCl et les autres chlorures fondus [65] à [71] en ce qui concerne la chimie des oxydes.

CHAPITRE IV

PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES LIEES A LA PRESENCE D'IONS OXYDE DANS LE TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM FONDU

La connaissance des propriétés acide-base de l'ion oxyde O(-II) facilite l'étude de l'influence de cet ion sur le comportement chimique des autres éléments dans $NaAlCl_4$ fondu. Nous avons étudié dans ce chapitre, cette influence sur les propriétés chimiques et électrochimiques de plusieurs systèmes oxydoréducteurs.

4.1 - PRECIPITATION DE L'OXYDE DE NICKEL. DIAGRAMME POTENTIEL -pCl DE CET ELEMENT.

4.1.1 - Principes de l'étude.

Les propriétés chimiques et électrochimiques du nickel sont modifiées par la présence de l'ion oxyde O(-II) dans une grande partie du domaine d'acidité. En milieu acide de pCl $\geqslant 4$, on observe la dissolution de $NiO_{(s)}$ qui donne une espèce que nous symboliserons par Ni(II) ; l'étude des propriétés acide-base de cet ion, particulièrement en milieu basique, sera réalisée en faisant le titrage schématisé par la réaction :

$$Ni(II) + O(-II) \rightleftharpoons NiO_{(s)}$$

La détermination du point équivalent de ce titrage donne une valeur du produit de solubilité K_S de $NiO_{(s)}$, dont les variations en fonction de l'acidité sont liées aux propriétés acide-base des espèces O(-II) et Ni(II). Nous en déduirons celles de l'ion Ni(II).

4.1.2 - Partie expérimentale.

Le titrage direct de O(-II) par Ni(II) n'est pas réalisable en raison de la passivation présentée par une électrode de nickel, qui empêche l'introduction coulométrique de l'espèce titrante Ni(II). Les courbes voltampérométriques relatives à l'oxydation du nickel (§ 3.3.1) montrent que l'oxydation électrochimique de ce métal n'est possible qu'en milieu acide. Pour obtenir une quantité notable de Ni(II), nous avons du choisir un milieu acide caractérisé par la composition suivante : 60 moles % $AlCl_3$ - 40 moles % NaCl. Par addition de NaCl, on fixe l'acidité à la valeur désirée pour réaliser le titrage, dans lequel l'excès de Ni(II) est neutralisé par O(-II) ajouté sous forme de carbonate de sodium. Dans ces conditions, on constate que la concentration d'ion oxyde résiduel, mesurée au moyen de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ est supérieure à 2.10^{-2} $mol.kg^{-1}$. Nous émettrons à nouveau l'hypothèse que la composition du mélange initial fixe en partie la concentration d'ion oxyde résiduel. La préparation d'un mélange acide augmenterait cette concentration. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons traité le mélange fondu initial (40 moles % NaCl. 60 moles % $AlCl_3$) en faisant un balayage de gaz chlorhydrique (voir § 4.3). Pour ces conditions opératoires, nous avons obtenu les courbes de titrage représentées sur la figure 46 et dans le tableau VII. L'électrode indicatrice est une électrode de nickel.

4.1.3 - Interprétation des résultats.

Les courbes de titrage montrent l'existence des deux

systèmes oxydoréducteurs Ni/Ni(II) et $Ni/NiO_{(s)}$. En posant égale à q, la quantité d'ion oxyde ajoutée et à q_o la quantité correspondant au point équivalent, l'équation de la courbe de titrage avant le point équivalent doit être de la forme :

$$E = Cte + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \left(1 - \frac{q}{q_o} \right)$$

elle sera, après le point équivalent, de la forme

$$E = Cte + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{q}{q_o} - 1 \right)$$

Les transformées de l'une des courbes de titrage sont représentées sur la figure 47. Les conditions de mesure ne permettent pas de mettre en évidence un écart entre les valeurs expérimentales et les équations théoriques. On admettra donc les hypothèses initiales et les propriétés acide-base de l'ion Ni(II) seront déterminées à partir de ces courbes. Nous avons rassemblé dans le tableau VIII les valeurs du potentiel de l'électrode indicatrice de nickel au début du titrage (q = 0) et les valeurs des concentrations de Ni(II) s'y rapportant.

Tableau VIII -

$E_{Ni/Ni(II)}$ (V)	$\left[Ni(II) \right]$ (mol.kg^{-1})
1,348	$4,4.10^{-3}$
1,373	7.10^{-3}
1,381	$1,3.10^{-2}$
1,383	$1,6.10^{-2}$

Tableau VII - Courbes de titrage de Ni(II) par O(-II).

pCl = 3,5 masse de sel fondu m = 72,1 g		pCl = 1,85 m = 60,7 g		pCl = 1,19 m = 71,0 g		pCl = 1,4 m = 90,2 g	
$E_{Ni/Ni(II)}$ (V)	moles O(-II) $.10^3$	$E_{Ni/Ni(II)}$ (V)	moles O(-II) $.10^3$	$E_{Ni/Ni(II)}$ (V)	moles O(-II) $.10^{-3}$	$E_{Ni/Ni(II)}$ (V)	moles O(-II) $.10^3$
1,372	0	1,383	0	1,380	0	1,348	0
1,367	0,13	1,356	0,55	1,358	0,35	1,329	0,15
1,358	0,33	1,311	0,90	1,339	0,62	1,278	0,27
1,320	0,53	1,142	1,25	1,107	1,07	1,102	0,43
1,290	0,71	1,107	1,52	1,051	1,41	1,061	0,53
1,262	0,86	1,083	1,85	1,028	1,80	1,042	0,66
1,248	1,02					1,037	0,92
1,238	1,23						

Compte tenu de la précision de ces mesures, il n'est pas possible de mettre en évidence une influence de l'acidité sur ces valeurs ; nous admettrons que le système redox Ni/Ni(II) n'est pas affecté par l'acidité, c'est à dire que l'espèce Ni^{2+} ne présente pas de propriétés acides. Quelle que soit la valeur de l'acidité, le potentiel d'équilibre du système Ni/Ni(II) sera donné par la relation

$$E_{eq} = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log [Ni^{2+}]$$

Le potentiel normal E° a été déterminé en milieu acide de pCl = 5,2, en suivant les variations du potentiel d'équilibre d'une électrode de nickel, en présence de l'ion Ni^{2+}, introduit par oxydation électrochimique d'une électrode de Ni de grande surface. La courbe obtenue est représentée sur la figure 48. Nous y avons fait figurer, par comparaison, les valeurs tirées du tableau VIII. L'absence des propriétés acides de Ni^{2+} est ainsi mise en évidence puisque tous les points expérimentaux sont sensiblement alignés sur une même droite. Cette courbe extrapolée à la concentration 1 $mol.kg^{-1}$ d'ion Ni^{2+} donne la valeur du potentiel normal E°.

$$E^{\circ} = (1,481 \pm 0,005) \text{ V}$$

Les variations du produit de solubilité de $NiO_{(s)}$ en fonction de l'acidité confirment ces résultats. Le produit de solubilité apparent est exprimé par la relation

$$K_S' = [Ni^{2+}] [O(-II)]$$

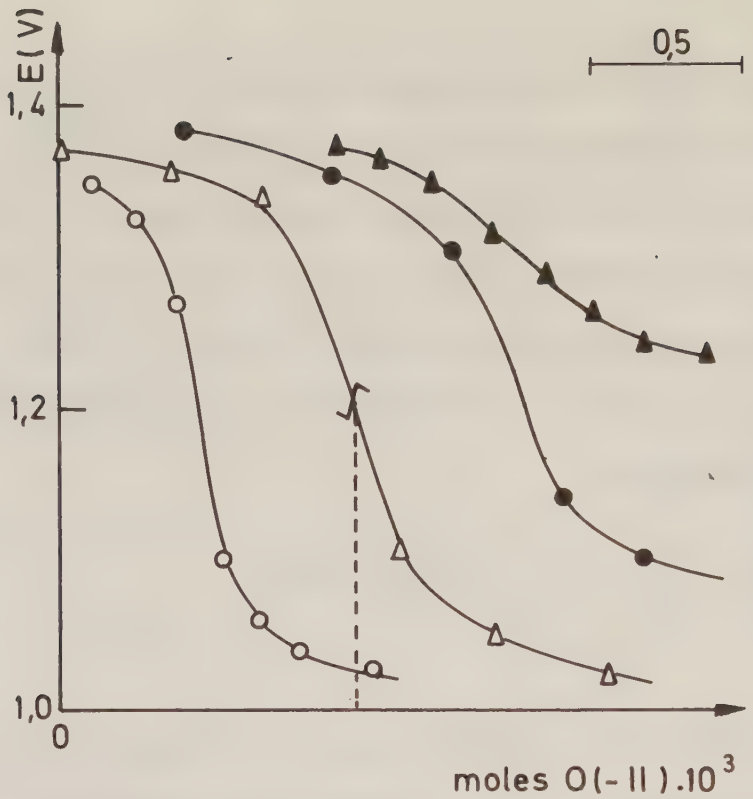

Fig. 46 .

Courbes de titrage de Ni(II) par O(-II),

▲ à pCl = 1,2 , o à pCl = 1,4 , ● à pCl = 1,85 , Δ à pCl = 3,5.

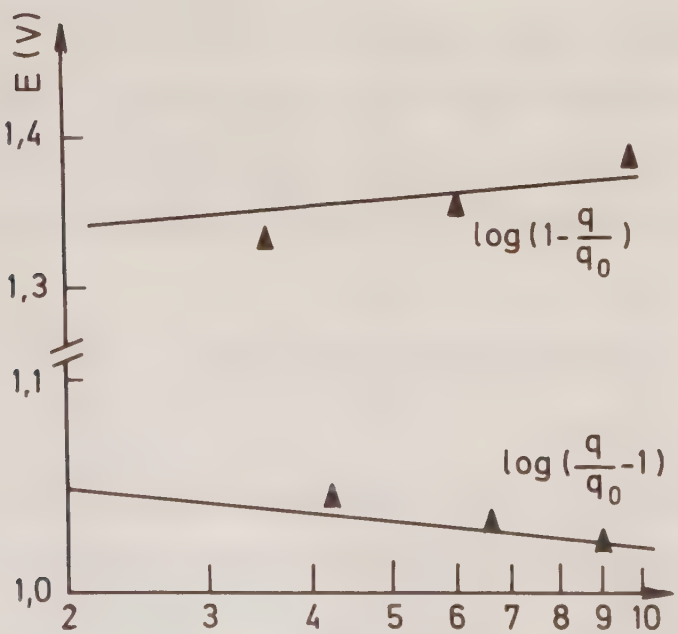

Fig. 47 .

Transformées logarithmiques de la courbe de titrage (pCl = 1,2).

Pour le calculer, considérons le potentiel d'équilibre de l'électrode de nickel au début du titrage

$$E_{oeq} = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \left[Ni^{2+}\right]_{o}$$

au double du point équivalent on aura

$$E_{2eq} = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \left[Ni^{2+}\right]_{2}$$

Sachant que

$$\left[Ni^{2+}\right]_{2} = \frac{K_S'}{\left[O(-II)\right]_{2}}$$

et $$\left[Ni^{2+}\right]_{o} = \left[O(-II)\right]_{2}$$

on déduit

$$- \log K_S' = (E_{oeq} - E_{2eq}) \frac{2F}{2,3\ RT} - 2 \log \left[Ni^{2+}\right]_{o}$$

Nous avons représenté sur la figure 48 les variations de K_S en fonction de l'acidité. On obtient une droite dont l'équation est de la forme :

$$- \log K_S' = 13,6 - 2\ pCl$$

Considérons maintenant l'équilibre

$$Ni^{2+} + AlOCl_2^{-} + 2\ Cl^{-} \rightleftharpoons NiO_{(s)} + AlCl_4^{-}$$

la constante de cet équilibre est donnée par la relation

$$K = [Ni^{2+}]\,[AlOCl_2^-][Cl^-]^2$$

soit $K = K_S \cdot [Cl^-]^2$

ou $pK = pK_S + 2\,pCl$.

Cette relation est identique à celle que nous avons obtenue expérimentalement. Elle montre que le produit de solubilité apparent de $NiO_{(s)}$ est une fonction de l'acidité par l'intermédiaire des propriétés acide-base de la seule espèce $AlOCl_2^-$. On vérifie que l'espèce Ni^{2+} ne présente pas de caractère acide. Ce comportement confère une grande stabilité à l'oxyde $NiO_{(s)}$ en milieu basique. Si l'ion Ni^{2+} avait été acide, on aurait observé une diminution de la stabilité de $NiO_{(s)}$: des propriétés acides de Ni^{2+} se traduiraient en milieu basique, par une diminution de la concentration de l'ion Ni^{2+} libre.

La solubilité de l'oxyde de nickel est donnée par la relation

$$S_{Ni^{2+}} = \frac{K_S}{O(-II)}$$

Elle est d'autant plus faible que la concentration de O(-II) est grande. Cette condition est réalisée quand la solubilité de l'alumine $S_{O(-II)}$ est atteinte. Nous avons établi dans le paragraphe 3.3.3 les variations de $S_{O(-II)}$ en fonction de l'acidité. En milieu basique et faiblement acide, on a :

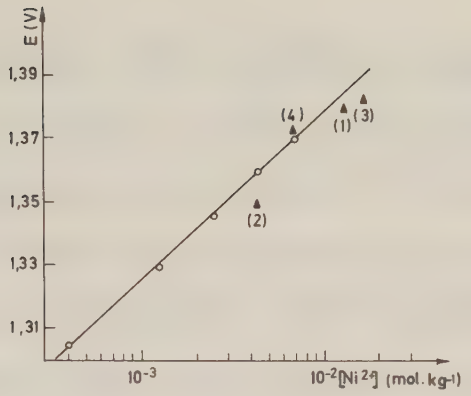

Fig. 48 .

Vérification de la loi de Nernst pour le système oxydoréducteur Ni/Ni^{2+}

o pCl = 5,2 , ▲ valeurs déduites des courbes de titrage de Ni(+II) par O^{2-}.

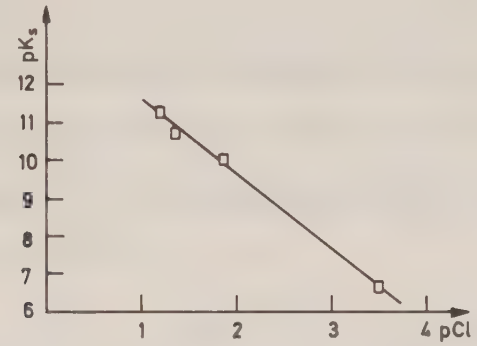

Fig. 49 .

Variation en fonction de l'acidité, du produit de solubilité apparent de $NiO_{(s)}$.

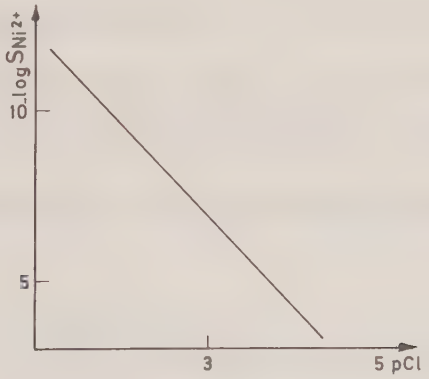

Fig. 50 .

Variation, en fonction de l'acidité, de la solubilité minimale de Ni^{2+} : $- \log S_{Ni^{2+}} = 14,9 - \frac{8}{3}$ pCl .

$$S_{O(-II)} = 1{,}30 - \frac{2}{3}\ pCl$$

on calcule

$$- \log S_{Ni^{2+}} = pK_S + \log S_{O(-II)}$$

$$- \log S_{Ni^{2+}} = pK_S + 1{,}30 - \frac{2}{3}\ pCl$$

$$- \log S_{Ni^{2+}} = 14{,}9 - \frac{8}{3}\ pCl$$

Cette relation définit la solubilité minimale de l'oxyde de nickel. Nous avons représenté sur la figure 49 ses variations en fonction de l'acidité. On constate qu'elle devient importante en milieu acide, ce que nous avons déjà observé à propos des limites de fonctionnement de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ indicatrice de pO^{2-}.

Remarques

- Lors de l'exploitation des courbes de titrage, on calcule que la concentration d'ion Ni^{2+} introduit coulométriquement est légèrement supérieure à celle qu'on détermine au point équivalent du titrage. Cet écart s'explique par une hydrolyse partielle, qui de plus affecte l'exactitude des mesures. La suppression de l'atmosphère chlorhydrique pour le titrage proprement dit provoque une augmentation de la concentration de O(-II) dans le sel fondu.

- Après le point équivalent de chaque courbe de titrage, on ajoute des quantités croissantes de O^{2-} qui provoquent un changement de la valeur de l'acidité, du fait des propriétés

basiques de l'ion titrant. Pour rendre cet effet négligeable, il est nécessaire, si on admet d'arrêter le titrage au double du point équivalent, que la concentration initiale de Ni^{2+} soit relativement faible devant la concentration des ions Cl^- (ou $Al_2Cl_7^-$ en milieu acide). Dans le cas contraire les variations du potentiel d'équilibre de l'électrode de nickel devraient être attribuées à une variation simultanée de pCl et pO^{2-}.

4.1.4 - Diagramme potentiel d'équilibre acidité relatif au nickel.

Pour l'établissement de ce diagramme, on considèrera deux systèmes oxydoréducteurs. Le premier est le système Ni/Ni^{2+}. Nous avons vu qu'il est indépendant de l'acidité et son potentiel d'équilibre est exprimé par la loi :

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3\frac{RT}{2F} \log [Ni^{2+}]$$

Le second système est $Ni/NiO_{(s)}$. Compte tenu des propriétés acide-base de O(-II), différentes réactions d'oxydo réduction doivent être prises en compte.

en milieu basique ou faiblement acide

$$Ni_{(s)} + AlOCl_2^- + 2\ Cl^- \rightleftharpoons NiO_{(s)} + AlCl_4^- + 2e^-$$

en milieu acide ($pCl \geqslant 4{,}3$)

$$Ni_{(s)} + AlOCl + 3\ Cl^- \rightleftharpoons NiO_{(s)} + AlCl_4^- + 2e^-$$

Pour les plus grandes concentrations de O(-II), quand la solubilité de l'alumine est atteinte, on a alors

$$3\ Ni_{(s)} + Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^- \rightleftarrows 3\ NiO_{(s)} + 2\ AlCl_4^- + 6e^-$$

Chacun de ces équilibres se traduit par une loi différente de variation du potentiel d'équilibre en fonction de l'acidité ; on aura successivement :

$$E_{eq} = E_1^\circ - 2{,}3\ \frac{RT}{2F} \log \left[AlOCl_2^-\right] + 2{,}3\ \frac{RT}{F}\ pCl$$

$$E_{eq} = E_2^\circ - 2{,}3\ \frac{RT}{2F} \log \left[AlOCl\right] + 2{,}3\ \frac{3RT}{2F}\ pCl$$

et $$E_{eq} = E_3^\circ + 2{,}3\ \frac{4RT}{3F}\ pCl$$

Les variations du potentiel d'équilibre seront respectivement de 100 mV, 150 mV et 127 mV par unité de pCl. Pour l'établissement du diagramme, deux valeurs de potentiels normaux E_1° et E_3° sont nécessaires ; nous prendrons les valeurs tirées du paragraphe 3.3.3

$$E_1^\circ = 0{,}81\ V$$

$$E_3^\circ = 0{,}75\ V$$

Le diagramme est représenté sur la figure 51. Nous avons laissé en pointillés la zone correspondante aux faibles valeurs de pO^{2-} en milieu basique, puisque les mesures n'ont pas éclairci complètement le comportement de l'ion oxyde

pour ce milieu. Sur ce diagramme, l'essentiel des propriétés chimiques du nickel dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu est représenté. Plus particulièrement, on retrouve le domaine dans lequel l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ présente un fonctionnement convenable en tant qu'électrode indicatrice de pO^{2-}. Ce domaine est approximativement délimité, d'une part, par la droite représentant en fonction de l'acidité les variations du potentiel d'équilibre de l'électrode $Ni/NiO_{(s)}$ quand la solubilité de l'alumine est atteinte, et d'autre part, à la valeur du potentiel d'équilibre de Ni/Ni^{2+} pour $[Ni^{2+}] \# 10^{-4}$ mol.kg^{-1}. Ce domaine est aussi celui pour lequel on observe l'immunité du nickel, par formation d'une couche protectrice de NiO insoluble.

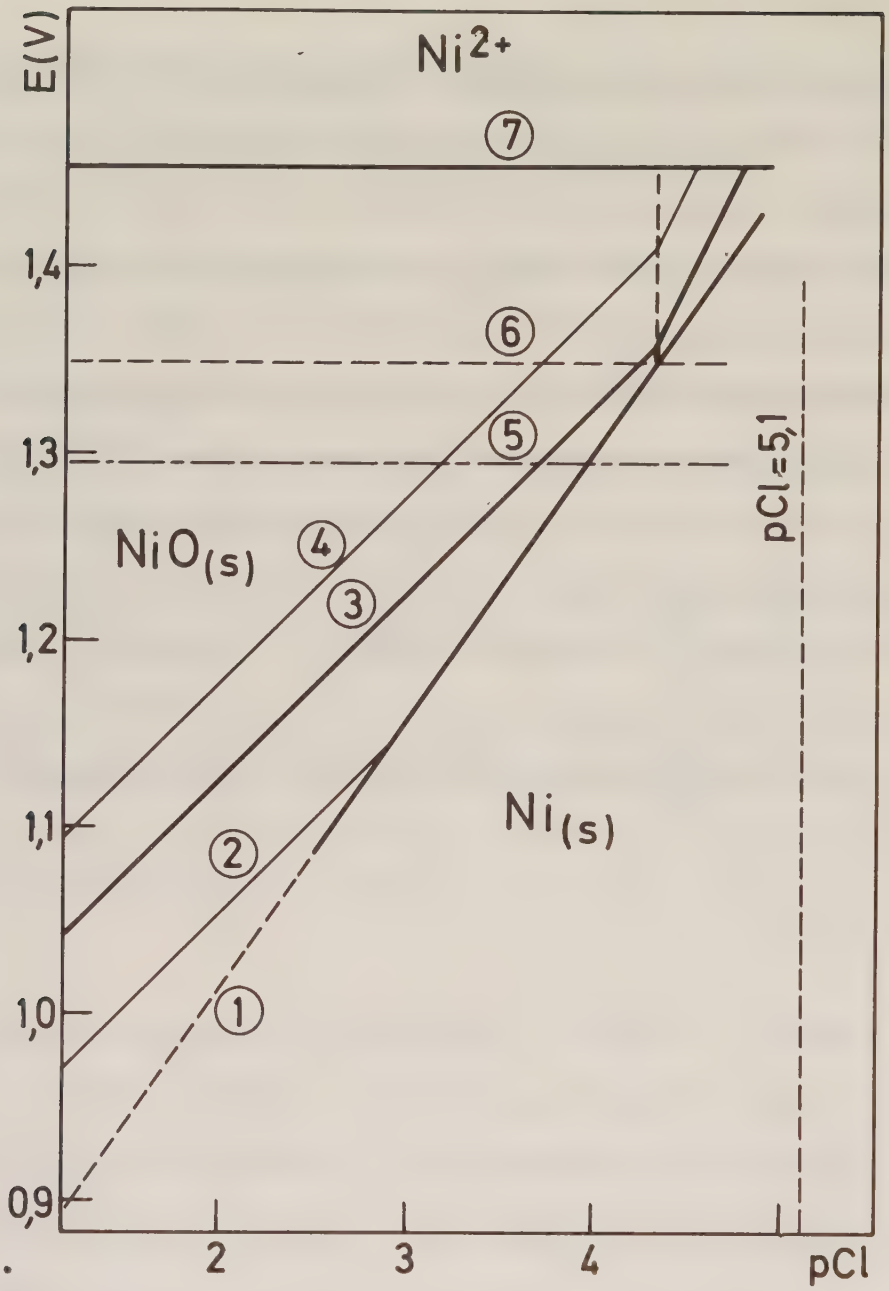

Fig. 51 .

Diagramme potentiel d'équilibre -pCl relatif au nickel, en tenant compte de la présence d'ions oxyde.

Système $Ni/NiO_{(s)}$

(1) $Al_2O_{3(s)}$, (2) $[O(-II)] = 2.10^{-1}$ mol.kg^{-1} ,
(3) $[O(-II)] = 10^{-2}$ mol.kg^{-1} , (4) $[O(-II)] = 10^{-3}$ mol.kg^{-1}

Système Ni/Ni^{2+}

(5) $[Ni^{2+}] = 10^{-4}$ mol.kg^{-1} , (6) $[Ni^{2+}] = 10^{-3}$ mol.kg^{-1}
$[Ni^{2+}] = 10^{-1}$ mol.kg^{-1}.

4.2 - SYSTEME OXYDOREDUCTEUR DE L'OXYGENE. INFLUENCE DE L'ACIDITE.

4.2.1 - Propriétés oxydantes de l'oxygène.

L'étude électrochimique expérimentale de ce système n'est pas possible, car l'oxygène n'est pas électroactif dans le sel fondu à 210°C. Nous nous servirons, pour évaluer le pouvoir oxydant de l'oxygène, des données thermochimiques relatives aux corps purs.

Le système redox que nous considérons est le suivant :

$$\frac{1}{2}\ O_{2\ (g)} + 2e^- \rightleftharpoons O(-II)$$

Son potentiel d'équilibre est donné par la loi de Nernst

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3\frac{RT}{2F}\ \log\ \frac{P_{O_2}{}^{1/2}}{[O(-II)]}$$

Ce potentiel dépend de l'acidité, car nous avons vu que l'ion oxyde O(-II) possède des propriétés acide-base. Nous calculerons un ordre de grandeur du potentiel normal E° à partir de la variation d'enthalpie libre de la réaction [75] [76].

$$Ni_{(s)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \rightleftharpoons NiO_{(s)}$$

Cette grandeur thermodynamique fournit la force électromotrice de la cellule

$$Ni_{(s)} \ \Big|\ NaAlCl_{4(l)}\ ,\ NaCl_{(s)}\ ,\ O(-II)\ \Big|\ O_2$$

avec pour états de référence $Ni_{(s)}$, $NaAlCl_4$ saturé en chlorure de sodium, O(-II) = 1 mol.kg^{-1} et P_{O_2} = 1 atm.

$$\Delta G_{NiO} = - 2 F (E^{\circ}_{O_2/O(-II)} - E^{\circ}_{Ni/NiO_{(s)}})$$

à 210°C $$\frac{\Delta G_{NiO_{(s)}}}{2F} = 1,015 \text{ V}$$

et $E^{\circ}_{Ni/NiO_{(s)}} = 0,915$ V (cf. § 3.3.3)

on calcule ainsi

$$E^{\circ}_{O_2/O(-II)} = 1,93 \text{ V}$$

Les propriétés oxydoréductrices du système $O_2/O(-II)$ seront schématisées par les différents équilibres

- en milieu basique ou peu acide

$$\frac{1}{2} O_{2\,(g)} + 2e^- + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlOCl_2^- + 2\,Cl^-$$

- en milieu acide de pCl $\geqslant$ 4,3

$$\frac{1}{2} O_{2\,(g)} + AlCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons AlOCl + 3\,Cl^-$$

et pour les valeurs les plus grandes de la concentration de O(-II)

$$\frac{3}{2} O_{2\,(g)} + 2\,AlCl_4^- + 6e^- \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 8\,Cl^-$$

Nous représenterons ces propriétés sous la forme d'un diagramme potentiel d'équilibre-acidité. Le potentiel d'équilibre est donné par l'une des relations suivantes :

$$E_{eq} = E_1^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log (P_{O_2})^{1/2} - 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log[AlOCl_2^-] + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,pCl$$

$$E_{eq} = E_2^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log (P_{O_2})^{1/2} - 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log[AlOCl] + 2{,}3\,\frac{3RT}{2F}\,pCl$$

$$E_{eq} = E_3^\circ + 2{,}3\,\frac{RT}{2F}\log (P_{O_2})^{1/2} + 2{,}3\,\frac{4RT}{3F}\,pCl$$

Les lois se traduisent respectivement par des variations du potentiel d'équilibre de 100 mV, 150 mV et 127 mV par unité de pCl. De plus, on calcule :

$$E_1^\circ = 1{,}82\ V$$

$$E_3^\circ = 1{,}76\ V$$

Les différentes données sont suffisantes pour établir le diagramme relatif à l'oxygène, qui est représenté sur la figure 52. Nous y avons fait figurer différentes valeurs de la concentration de O(-II) et une seule valeur de la pression d'oxygène P_{O_2} = 0,2 atm, qui correspond à l'air ambiant.

On voit sur ce diagramme, l'évolution en fonction de l'acidité du pouvoir oxydant de l'oxygène ainsi que la position du système $O_2/O(-II)$ par rapport à Cl_2/Cl^-. On constate qu'un balayage d'oxygène à la pression partielle P_{O_2} = 0,2 atm n'oxyde pas les ions chlorure lorsque le sel fondu contient environ 2.10^{-2} mol.kg^{-1} d'ion O(-II). Le résultat est en accord avec les

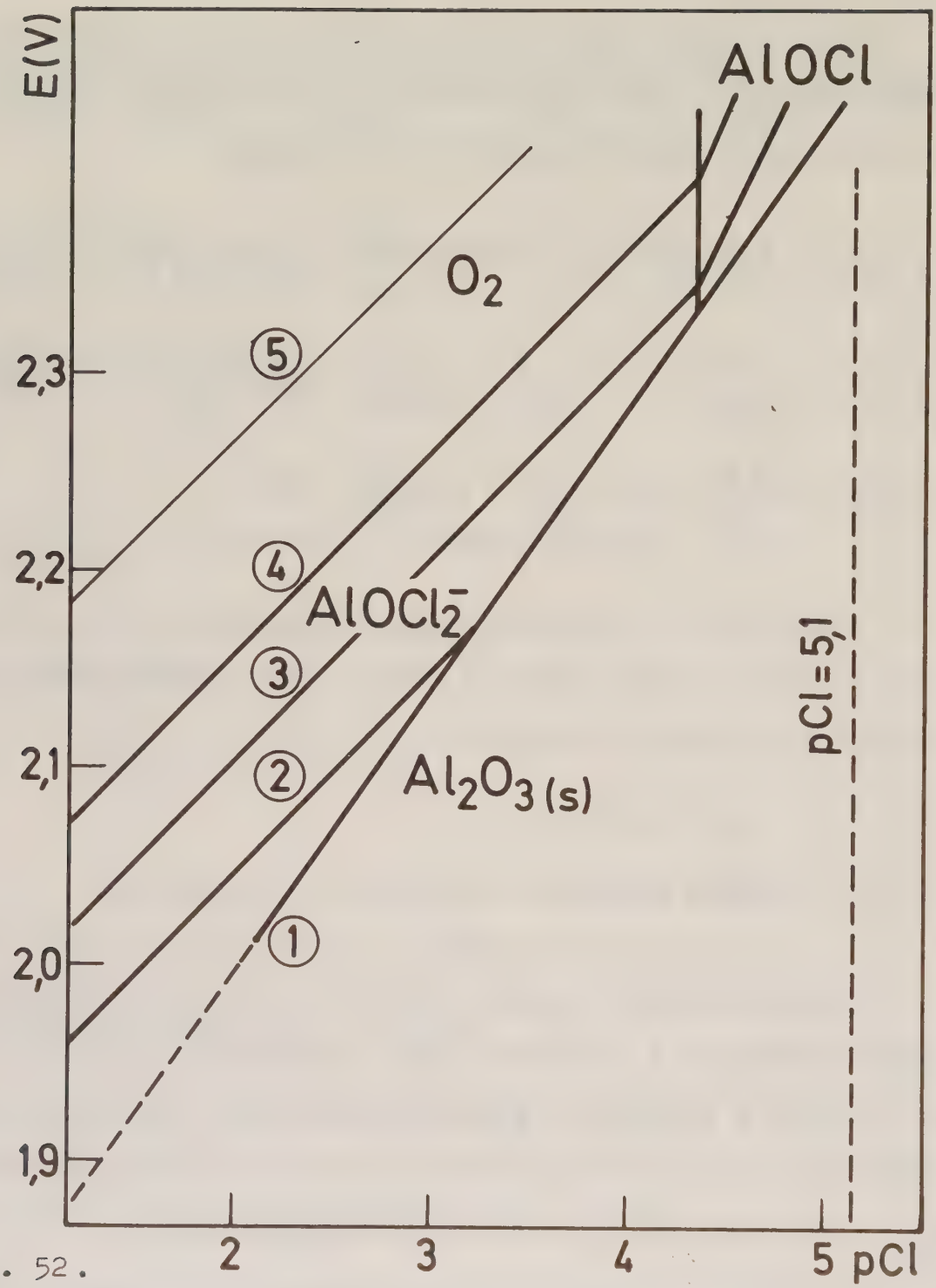

Fig. 52.

Diagramme potentiel d'équilibre -pCl relatif à l'oxygène.

(1) $Al_2O_{3(s)}$, P_{O_2} = 0,2 atm, (2) P_{O_2} = 0,2 atm,
$[O(-II)] = 10^{-1}$ mol.kg^{-1} , (3) P_{O_2} = 0,2 atm ,
$[O(-II)] = 10^{-2}$ mol.kg^{-1} , (4) P_{O_2} = 0,2 atm ,
$[O(-II)] = 10^{-3}$ mol.kg^{-1} , (5) Cl_2/Cl^- , P_{Cl_2} = 1 atm.

observations faites par Letisse [18] à 175°C et par nous même à 210°C. Il serait nécessaire pour oxyder les ions chlorure d'abaisser la concentration de O(-II) à une valeur de l'ordre de 10^{-5} mol.kg^{-1}.

Il faut se demander si ces résultats ne sont pas affectés par la formation d'espèces telles que l'ion peroxyde O_2^{2-} ou l'ion superoxyde O_2^- selon les équilibres

$$O^{2-} + \frac{1}{2}\, O_{2(g)} \rightleftharpoons O_2^{2-}$$

et $$O_2^{2-} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\, O_2^-$$

Compte tenu de la valeur faible de la concentration de O^{2-}, il est probable que ces équilibres sont globalement déplacés vers la formation de O^{2-} et il serait alors justifié de ne pas tenir compte de la présence des espèces O_2^{2-} et O_2 ; faute de précisions supplémentaires nous admettrons ces hypothèses.

4.2.2 - Application - solubilité des oxydes métalliques.

La connaissance du potentiel normal du système $O_2/O(-II)$ rend possible la prévision de réactions de formation d'oxydes métalliques. Cette prévision s'exprimera quantitativement par la valeur de la solubilité de l'oxyde, dont nous calculons, dans ce paragraphe, la formule générale.

Considérons l'enthalpie libre de formation d'un oxyde $MO_{(s)}$. Elle est reliée aux potentiels normaux des systèmes

$O_2/O(-II)$ et $M/MO_{(s)}$ par la relation :

$$\Delta G_{MO_{(s)}} = - 2 F (E^{\circ}_{O_2/O(-II)} - E^{\circ}_{M/MO_{(s)}})$$

Il est donc possible, connaissant la valeur de $E^{\circ}_{O_2/O(-II)}$ de calculer, pour chaque métal, le terme $E^{\circ}_{M/MO_{(s)}}$:

$$E^{\circ}_{M/MO_{(s)}} = \frac{\Delta G_{MO_{(s)}}}{2F} + E^{\circ}_{O_2/O(-II)}$$

La solubilité de l'oxyde $MO_{(s)}$, symbolisée par $S_{M(II)}$ est donnée par la constante de l'équilibre

$$MO_{(s)} + AlCl_4^- \rightleftharpoons MCl_x^{2-x} + AlOCl_2^- + (2-x)\ Cl^-$$

$$\text{soit} \quad K = S_{M(II)} \quad [AlOCl_2^-][Cl^-]^{2-x}$$

$$\text{et donc} \quad S_{M(II)} = \frac{K}{[AlOCl_2^-][Cl^-]^{2-x}}$$

La constante K s'exprime elle même en fonction des potentiels normaux $E^{\circ}_{M/M(II)}$ et $E^{\circ}_{M/MO_{(s)}}$ selon

$$- \log K = (E^{\circ}_{M/M(II)} - E^{\circ}_{M/MO_{(s)}}) \frac{2F}{2,3\ RT}$$

on obtient pour $S_{M(II)}$ l'expression

$$\log S_{M(II)} = -(E^{\circ}_{M/M(II)} - E^{\circ}_{M/MO_{(s)}}) \frac{2F}{2,3\ RT} - \log[O(-II)] + (2-x)pCl$$

La solubilité minimale de l'oxyde $MO_{(s)}$, notée $S_{\circ\, M(II)}$ est obtenue pour les plus grandes valeurs de $[O(-II)]$. En reprenant la relation qui donne la solubilité de l'alumine en fonction de l'acidité, on calcule $S_{\circ\, M(II)}$

$$\log S_{\circ\, M(II)} = -(E^{\circ}_{M/M(II)} - E^{\circ}_{M/MO_{(s)}}) \frac{2F}{2,3RT} + (\frac{8}{3} - x)\ pCl - 1,30$$

Pour faire le calcul numérique, nous remarquerons qu'il est nécessaire de connaître les propriétés acides du cation M^{2+}, qui interviennent dans cette relation sous la forme de deux paramètres $E^{\circ}_{M/M(II)}$ et x, correspondant à la formation de l'espèce MCl_x^{2-x} .

La détermination expérimentale en a été faite pour le mercure et le cadmium. Nous calculerons donc, selon la formule précédente, la solubilité minimale des oxydes de mercure et de cadmium.

Pour le mercure, deux oxydes doivent être pris en considération. Leurs enthalpies libres de formation sont, à 210°C, les suivantes .

$$\Delta G_{Hg_2O_{(s)}} = -6,6 \text{ kcal.mol}^{-1} \qquad [76]$$

et $$\Delta G_{HgO(s)} = -9,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Ces deux valeurs montrent que l'oxyde mercureux Hg_2O n'est pas stable et se dismute en Hg et HgO. L'enthalpie libre de formation de HgO nous donne le potentiel normal $E^{\circ}_{Hg/HgO_{(s)}}$:

$$E^{\circ}_{Hg/HgO_{(s)}} = 1,74 \text{ V à } pCl = 1,2$$

Nous avons déterminé expérimentalement le potentiel normal $E^{\circ}_{Hg/Hg(II)}$ (cf § 2.2.1)

$$E^{\circ}_{Hg/Hg(II)} = 1,37 \text{ V à } pCl = 1,2$$

A partir de ces deux valeurs, nous obtenons la solubilité minimale de $HgO_{(s)}$

$$\log S_{\circ\, Hg(II)} = 4,7 + (\frac{8}{3} - x)\, pCl$$

soit à $pCl = 1,2$ $\quad \log S_{\circ\, Hg(II)} = 5,3$

Cette valeur n'a aucun sens physique ; elle montre qu'on ne peut observer à $pCl = 1,2$ la précipitation de l'oxyde mercurique. Nous expliciterons l'influence de l'acidité en remarquant que l'espèce formée en milieu basique est $HgCl_2$, ce qui correspond à $x = 2$. Le terme $(\frac{8}{3}-x)$ est donc toujours positif ; par conséquent l'augmentation de l'acidité se traduit par une augmentation de la solubilité $S_{\circ\, Hg(II)}$.

Un calcul identique nous donne la solubilité de l'oxyde de cadmium $S_{Cd(II)}$. A 210°C, l'enthalpie libre de formation de $CdO_{(s)}$ est :

$$\Delta G_{CdO_{(s)}} = - 49,6 \text{ kcal.mol}^{-1} \qquad [76]$$

compte tenu des résultats établis dans l'étude du cadmium

(cf § 2.2.2), on a :

$$E^{\circ}_{CdO_{(s)}/Cd(I)} = 1,39 \text{ V} \quad \text{à } pCl = 1,2$$

on calcule alors :

$$\log S_{\circ\, Cd(II)} = - 0,7$$

Comme nous l'avons indiqué pour le mercure, la valeur la plus faible de $S_{\circ\, Cd(II)}$ sera obtenue en milieu basique car le terme $(\frac{8}{3} - x)$ est toujours positif. L'augmentation de l'acidité se traduit également par une augmentation de la solubilité de l'oxyde de cadmium.

En conclusion les valeurs obtenues pour les oxydes de mercure et de cadmium sont suffisamment élevées pour qu'on n'observe pas la précipitation de ces oxydes. Par conséquent, il n'est pas possible que l'étude électrochimique des degrés d'oxydation stables du mercure et du cadmium ait été faussée par une influence de l'ion oxyde. Les diagrammes potentiel d'équilibre pCl (cf § 2.3.3) représentent donc convenablement le comportement du mercure et du cadmium dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu à 210°C.

4.3 - INFLUENCE DE L'ION OXYDE SUR LES PROPRIETES DU PROTON. HYDROLYSE DE $NaAlCl_4$.

Nous avons montré par voltampérométrie que le proton est un acide fort et n'existe dans $NaAlCl_4$ que sous forme HCl. Si elle existe, l'influence de l'ion oxyde sur les propriétés du proton sera caractérisée par la formation de H_2O et OH^- dans le sel fondu. Nous avons donc étudié la force des couples accepteur-donneur de O(-II) définis ci-dessous :

$$H_2O_{(g)} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ HCl_{(g)} + O(-II)$$

et $$2\ OH^- \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + O(-II)$$

4.3.1 - Etude du couple accepteur donneur $H_2O_{(g)}/HCl_{(g)}$.

a) à partir des données thermodynamiques.

La valeur du potentiel normal du système redox $H_2O_{(g)}/H_{2(g)}$ est calculée à partir de l'enthalpie libre de formation de $H_2O_{(g)}$ à 210°C (cf § 4.2.2)

$$\Delta G_{H_2O_{(g)}} = -52{,}6\ kcal.mol^{-1} \quad [76]$$

on en déduit

$$E^\circ_{H_2O/H_2} = 0{,}80\ V \text{ pour } pCl = 1{,}2 \text{ et } [O(-II)] = 1\ mol.kg^{-1}$$

De la même façon, on calcule le potentiel normal du système $H_{2(g)}/HCl_{(g)}$ à partir de l'enthalpie libre de formation

de $HCl_{(g)}$ à 210°C

$$\Delta G_{HCl_{(g)}} = - F \left(E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} - E^{\circ}_{HCl/H_2}\right)$$

$$\Delta G_{HCl_{(g)}} = - 23,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = 2,19$$

on obtient :

$$E^{\circ}_{HCl/H_2} = 1,19 \text{ V pour } pCl = 1,2$$

les valeurs relatives des deux potentiels normaux E°_{HCl/H_2} et $E^{\circ}_{H_2O/H_2}$ expliquent la stabilité de l'espèce H_2O dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu.

b) <u>à partir des courbes voltampérométriques</u>.

Nous avons fait la vérification expérimentale des résultats précédents par voltampérométrie. Du point de vue pratique, la valeur des pressions partielles P_{H_2O} et P_{HCl} est fixée au dessus du sel fondu en faisant passer un gaz vecteur inerte dans des solutions commerciales d'acide de titres connus [77]. Les courbes voltampérométriques tracées dans ces conditions sont représentées sur la figure 53 et montrent l'existence de deux vagues de réduction. L'une est attribuée à la réaction électrochimique

$$2 HCl_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2Cl^- \quad \text{(cf § 1.3)}$$

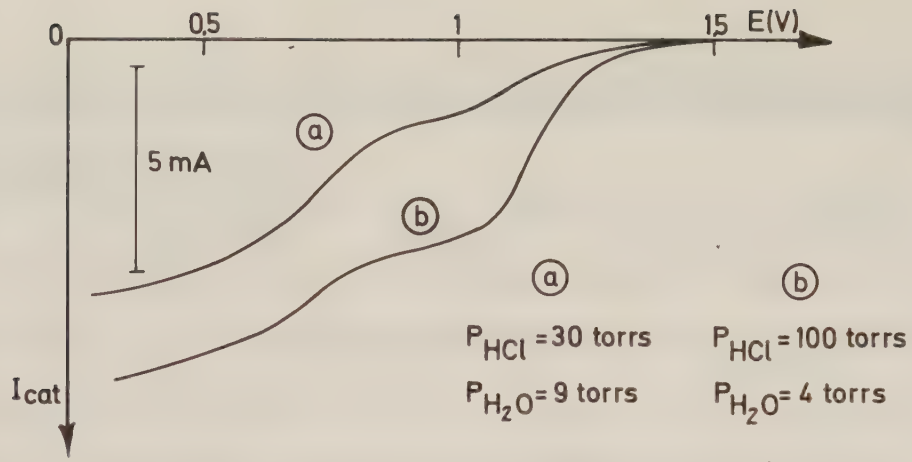

Fig. 53 .

Voltampérogrammes des systèmes de l'hydrogène, à une électrode de platine, (Méthode des impulsions croissantes).

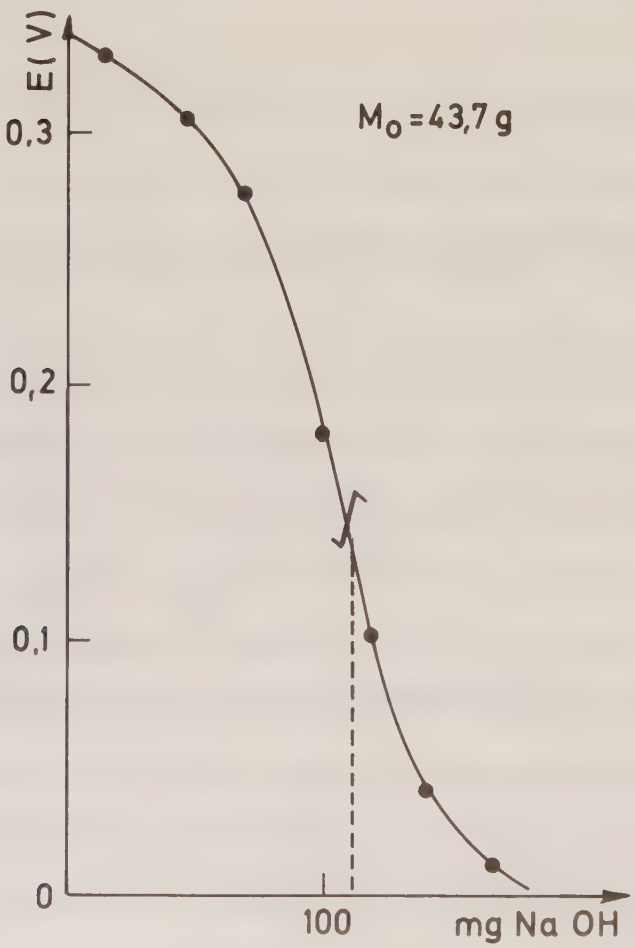

Fig. 54 .

Courbe potentiométrique de titrage de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ par OH^-, (électrode indicatrice d'aluminium).

l'autre à

$$H_2O_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + O(-II)$$

Bien que le second système ne paraisse pas réversible, on vérifie que les valeurs des potentiels de demi vague sont voisines des potentiels normaux calculés à partir des données thermochimiques et que, pour chacun des systèmes redox, la hauteur de la vague de réduction est sensiblement proportionnelle à la pression partielle, P_{HCl} pour la première vague, P_{H_2O} pour la seconde. Ces déterminations expérimentales montrent que l'eau n'est pratiquement pas dissociée dans le tétrachloroaluminate de sodium.

4.3.2 - Etude du couple accepteur donneur OH^-/H_2O.

Ce couple est accepteur donneur de O(-II) selon la réaction schématisée par

$$2\ OH^- \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + O(-II)$$

On vérifie expérimentalement que l'introduction de baryte $Ba(OH)_2$ ou de soude NaOH provoque une diminution de l'acidité du sel fondu. Nous avons fait une détermination plus précise des propriétés basiques de l'ion hydroxyde en réalisant le titrage de l'acide fort $Al_2Cl_7^-$ par OH^- ajouté sous forme de soude. Les variations d'acidité sont suivies au moyen d'une électrode indicatrice d'aluminium. L'une des courbes obtenues est représentée sur la figure 54 ; elle montre que OH^- est une base forte. De

plus nous avons calculé, connaissant la position du point équivalent, le nombre d'ions $Al_2Cl_7^-$ neutralisés par ion OH^- ajouté. Deux déterminations nous ont donné les résultats suivants

$$n_1 = 0,82$$

et $$n_2 = 0,87$$

Compte tenu de l'incertitude sur la masse de NaOH et de l'erreur causée par l'utilisation d'une électrode indicatrice d'aluminium susceptible de réduire le proton, nous admettrons que la valeur trouvée est proche de l'unité.

Remarque :

La réduction du proton par l'aluminium est schématisée par la réaction :

$$2\ Al_{(s)} + 6\ OH^- + 4\ AlCl_4^- \rightleftharpoons 3\ H_{2(g)} + 6\ AlOCl_2^- + 4Cl^-$$

Cette réaction supplémentaire influe sur la position du point équivalent et on retrouve l'une des causes d'erreur qui aurait amené Letisse [18] à conclure à l'existence de l'espèce AlOCl.

Deux réactions différentes expliquent le résultat obtenu :

$$\text{soit}\quad OH^- + AlCl_4^- \rightleftharpoons HCl_{(g)} + AlOCl_2^- + Cl^-$$

$$\text{soit}\quad 2\ OH^- + AlCl_4^- \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + AlOCl_2^- + 2\ Cl^-$$

Il est difficile de connaître avec certitude la réaction mise en jeu mais on voit que, dans l'un ou l'autre cas, OH^- présente le même caractère basique fort. Nous concluerons donc que l'ion hydroxyde est un donneur fort de l'ion O(-II);

4.3.3 - Diagramme potentiel d'équilibre - pCl du proton.

Les deux espèces à considérer, pour établir ce diagramme, sont l'eau $H_2O_{(g)}$ et le chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$.

Le potentiel d'équilibre du système HCl/H_2 est donné par la relation :

$$E_{eq} = E^\circ + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}} + 2{,}3\frac{RT}{F}\,pCl$$

Les variations de ce potentiel avec l'acidité sont de 100 mV par unité de pCl. Pour le système $H_2O_{(g)}/H_{2(g)}$ les différents équilibres à considérer sont les suivants :

- en milieu basique et faiblement acide

$$H_2O_{(g)} + AlCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + AlOCl_2^- + 2\,Cl^-$$

- en milieu acide de pCl $\leqslant$ 4,3

$$H_2O_{(g)} + AlCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + AlOCl + 3\,Cl^-$$

Les plus grandes valeurs de O(-II) sont obtenues lorsque la solubilité de l'alumine est atteinte, on a alors :

$$3\ H_2O_{(g)} + 2\ AlCl_4^- + 6e^- \rightleftharpoons 3\ H_{2(g)} + Al_2O_{3(s)} + 8\ Cl^-$$

Les potentiels d'équilibre correspondants à ces systèmes sont respectivement :

$$E_{eq} = E_1^\circ + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\left[AlOCl_2^-\right] + 2{,}3\frac{RT}{F}\,pCl$$

$$E_{eq} = E_2^\circ + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\left[AlOCl\right] + 2{,}3\frac{3RT}{2F}\,pCl$$

$$E_{eq} = E_3^\circ + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + 2{,}3\frac{4RT}{3F}\,pCl$$

Les variations qui en résultent seront successivement de 100 mV, 150 mV et 127 mV par unité de pCl. Les valeurs E°, E_1° et E_3° sont nécessaires à l'établissement de ce diagramme. Elles sont tirées des résultats précédents (cf § 4.3.1)

$$E^\circ = 1{,}07\ V$$

$$E_1^\circ = 0{,}68\ V$$

$$E_3^\circ = 0{,}60\ V$$

Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 55. Pour le système HCl/H_2, nous avons fait figurer différentes valeurs du rapport $\frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}}$ et pour le système H_2O/H_2 différentes valeurs de la concentration de O(-II) quand $P_{H_2O} = P_{H_2} = 1$ atm.

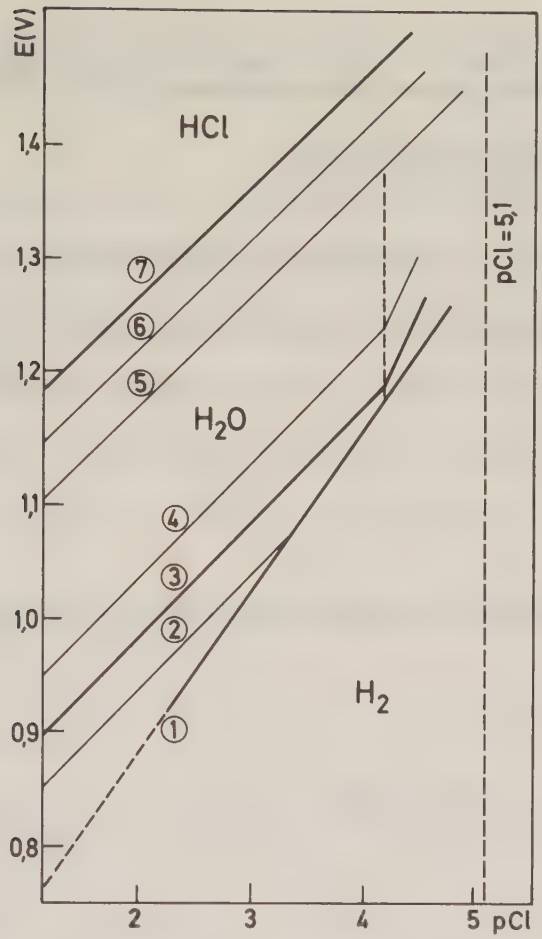

Fig. 55 .

Diagramme potentiel d'équilibre-acidité relatif au proton, en tenant compte de la présence d'ions oxyde :

Système H_2O/H_2

(1) $P_{H_2O} = P_{H_2} = 1$ atm, $Al_2O_{3(s)}$ (2) $P_{H_2O} = P_{H_2} = 1$ atm, $[O(-II)] = 10^{-1}$ mol.kg^{-1} , (3) $P_{H_2O} = P_{H_2} = 1$ atm, $[O(-II)] = 10^{-2}$ mol.kg^{-1} , (4) $P_{H_2O} = P_{H_2} = 1$ atm, $[O(-II)] = 10^{-3}$ mol.kg^{-1} .

Système HCl/H_2

(5) $P_{HCl} = 10^{-2}$ atm, $P_{H_2} = 1$ atm, (6) $P_{HCl} = 10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1$ atm, (7) $P_{HCl} = P_{H_2} = 1$ atm.

4.3.4 - Applications ; hydrolyse du chloroaluminate. Elimination de O(-II).

Les résultats précédents montrent la stabilité de l'eau dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu ; elle est un peu moins grande en milieu acide qu'en milieu basique. L'hydrolyse du sel fondu sera donc négligeable sauf par déplacement des équilibres.

Les équilibres à considérer dans ce cas sont les suivants :

En milieu basique ou faiblement acide

$$H_2O_{(g)} + AlCl_4^- \rightleftharpoons 2\ HCl_{(g)} + AlOCl_2^-$$

En milieu acide ($pCl \leqslant 4,3$)

$$H_2O_{(g)} + AlCl_4^- \rightleftharpoons 2\ HCl_{(g)} + AlOCl + Cl^-$$

et quand la solubilité de l'alumine est atteinte

$$3\ H_2O_{(g)} + 2\ AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 6\ HCl_{(g)} + 2\ Cl^-$$

A l'inverse des deux autres, la première réaction d'hydrolyse ne provoque aucun changement de l'acidité du milieu. Cependant, ces réactions s'accompagnent d'un dégagement de chlorure d'hydrogène si bien qu'un balayage prolongé de gaz inerte, déplaçant continuellement ces équilibres, conduirait au milieu

le plus basique avec précipitation du chlorure de sodium et de l'alumine.

L'hydrolyse étant un cas particulier des équilibres écrits plus haut, considérons maintenant les potentiels normaux E°_{HCl/H_2} et $E^{\circ}_{H_2O/H_2}$, ils sont liés à la constante K de l'équilibre

$$AlOCl_2^- + 2\ HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + AlCl_4^-$$

avec $$K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2O}} \left[AlOCl_2^- \right]$$

soit $$\log K = \frac{2F}{2,3\ RT} \left(E^{\circ}_{H_2O/H_2} - E^{\circ}_{HCl_{(g)}/H_{2(g)}} \right)$$

Nous prendrons les valeurs :

$$E^{\circ}_{H_2O_{(g)}/H_{2(g)}} = 0,80\ V \quad \text{à } pCl = 1,2 \text{ et } \left[O(-II) \right] = 1\ mol.kg^{-1}$$

et $$E^{\circ}_{HCl_{(g)}/H_{2(g)}} = 1,19\ V \quad \text{à } pCl = 1,2$$

on obtient

$$K = 10^{-8,1}\ atm\ .\ mol.kg^{-1}$$

Compte tenu des relations établies dans le paragraphe 3.3.2

$$\left[O(-II) \right] = \left[AlOCl_2^- \right] + \left[AlOCl \right]$$

et $$\frac{\left[AlOCl \right] \left[Cl^- \right]}{\left[AlOCl_2^- \right]} = 10^{-4,35}$$

en écrivant $[O(-II)] = [AlOCl_2^-] \left(1 + \frac{10^{-4,35}}{[Cl^-]} \right)$

on obtient finalement

$$\log [O(-II)] / mol.kg^{-1} = -8,1 + \log (1 + 10^{pCl-4,35}) + \log \frac{P_{H_2O}}{P_{HCl}^2}$$

Cette relation donne la concentration de O(-II) en fonction de l'acidité et des pressions partielles P_{H_2O} et P_{HCl}. Nous avons représenté sur la figure 56 différentes valeurs de $[O(-II)]$ calculées en fonction de l'acidité et de la grandeur $\Omega = \log \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2O}}$. Pour un milieu d'acidité donné, on fixe la concentration de O(-II) à l'aide d'un mélange gazeux $HCl_{(g)} + H_2O_{(g)}$. Plus Ω sera grand, plus la concentration de O(-II) sera faible. A titre d'exemple, un balayage de gaz chlorhydrique ne contenant pas plus de 1 % d'eau abaissera la concentration de l'ion oxyde à une valeur voisine de 10^{-10} $mol.kg^{-1}$, en milieu basique. Un tel traitement sera effectué complémentairement à la purification électrochimique, comme il est habituel de le faire pour les mélanges de chlorures alcalins ou alcalino-terreux, [62] [63] lorsqu'on désire abaisser la teneur en O(-II). Du point de vue pratique, il sera préférable de réaliser ce traitement en milieu basique où la tension de vapeur du sel fondu est la plus faible.

En suivant ce procédé, nous nous affranchirons presque complètement de la précipitation des oxydes métalliques : Nous

avons représenté sur le diagramme de la figure 56 les limites de la solubilité de l'oxyde de nickel, pour différentes valeurs de la concentration de Ni^{2+}. Pour une concentration de l'ion Ni^{2+} de l'ordre de 10^{-1} mol.kg^{-1}, il est nécessaire, pour éviter la précipitation de l'oxyde NiO, d'abaisser la concentration de O(-II) à environ 10^{-10} mol.kg^{-1}. Ceci correspond au mélange $HCl_{(g)} + H_2O_{(g)}$ tel que $\Omega = 2$ (ou $\log \frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2O}} = 2$).

Un traitement du même genre est réalisé par un balayage de chlore, qui oxyde les ions O(-II) selon la réaction

$$O(-II) + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2\ Cl^-$$

Pour les milieux basiques, on a plus précisément

$$Cl_{2(g)} + AlOCl_2^- \rightleftharpoons AlCl_4^- + \frac{1}{2}\ O_{2(g)}$$

La constante de cet équilibre est donnée par la relation

$$K = \frac{P_{Cl_2}}{P^{1/2}_{O_2}} \quad [AlOCl_2^-]$$

On calculera K à partir des potentiels normaux

$E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 2{,}19$ V à pCl = 1,2 [36]

$E^\circ_{O_2/O(-II)} = 1{,}93$ V à pCl = 1,2 et $[O(-II)] = 1$ mol.kg^{-1}

on obtient $K = 10^{-5,4}$ atm$^{1/2}$ mol.kg^{-1}

Pour un calcul identique au précédent, on détermine la relation qui donne la concentration de O(-II) en fonction de l'acidité et du rapport $\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{Cl_2}}$.

Nous avons obtenu :

$$\log [O(-II)] / mol.kg^{-1} = -5,4 + \log (1 + 10^{pCl-4,35}) + \log \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{Cl_2}}$$

pour $\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{Cl_2}} = 1$ on a $-\log [O(-II)] = 5,4$ à $pCl = 1,2$

pour $P_{O_2} = 10^{-4}$ atm et $P_{Cl_2} = 1$ atm

on a $-\log [O(-II)] = 7,4$ à $pCl = 1,2$

L'oxydation des ions oxyde par le chlore conduit à des valeurs élevées de pO^{2-}. Ce traitement est comparable à celui effectué par un mélange gazeux $HCl_{(g)} + H_2O_{(g)}$. Nous préférerons cependant ce dernier plus efficace et plus facile à mettre en oeuvre puisque, il suffit d'une solution d'acide pour fixer les pressions partielles P_{HCl} et P_{H_2O} [77].

Pour conclure, nous remarquerons que, quelle que soit l'espèce formée, HCl ou H_2O, le proton H^+ est, selon les définitions de Franklin [11], un acide fort dans tout le domaine d'acidité étudié.

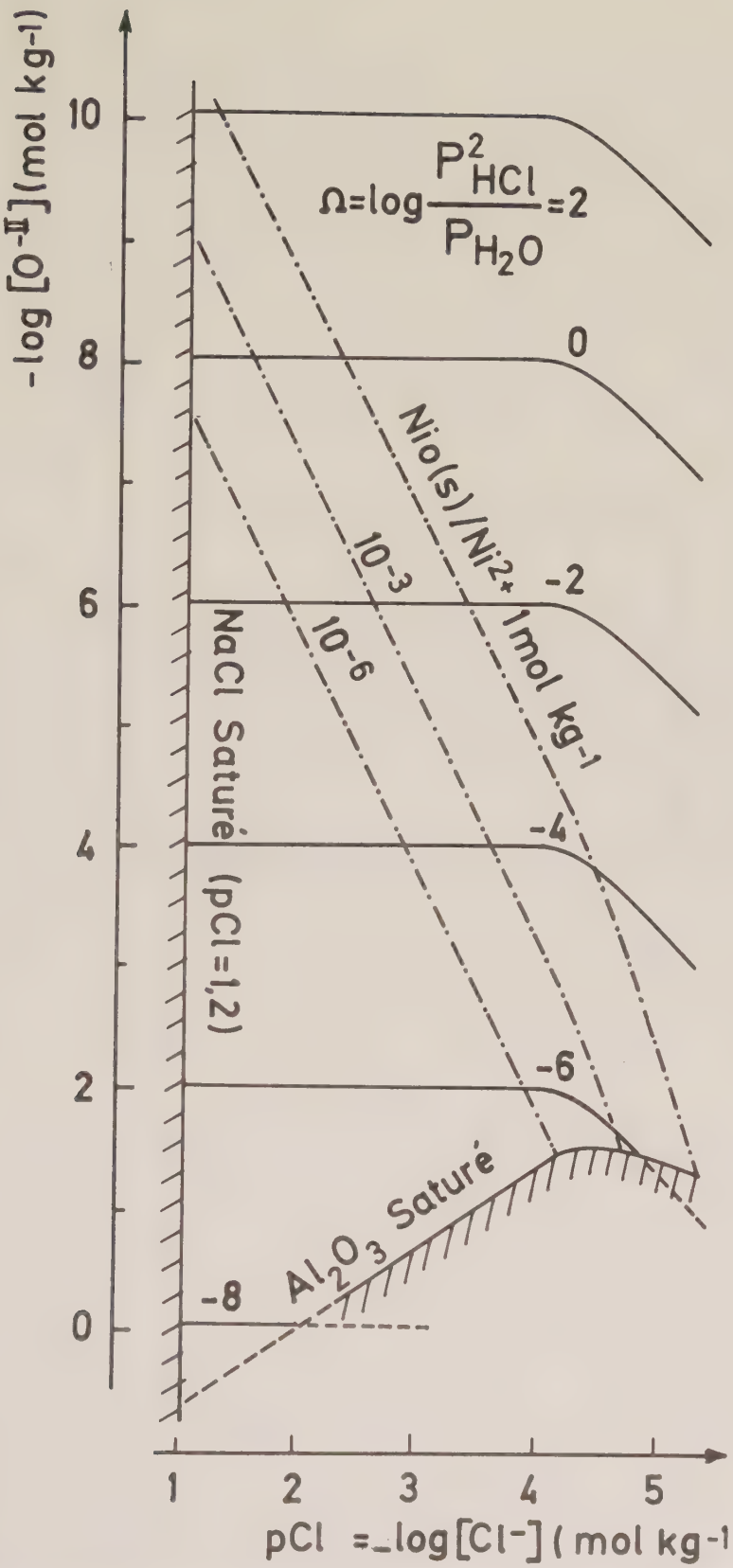

Fig. 56 .

Représentation des variations de $-\log [O(-II)]$ en fonction de l'acidité et du rapport $\Omega = \log \frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2O}}$.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons interprété les propriétés chimiques des éléments étudiés dans les mélanges $AlCl_3$-NaCl voisins de la composition équimoléculaire en nous appuyant sur la notion de solvoacidité. Ce concept est d'une importance primordiale et il offre, en particulier, les moyens de réaliser une étude raisonnée des propriétés chimiques ou électrochimiques dans ces différents mélanges.

L'ion oxyde O(-II) est présent dans le sel fondu en raison du caractère hygroscopique de $AlCl_3$ et nous avons montré que sa concentration est notable puisqu'elle atteint à 210°C environ 2.10^{-2} $mol.kg^{-1}$. Le comportement chimique de cet ion est complexe car il existe, en solution, sous deux formes $AlOCl_2^-$ et AlOCl dont les réactions de formation mettent en jeu les ions chlorure. En outre, on a pu voir que les plus grandes valeurs de la concentration de O(-II) sont fixées par la solubilité de l'alumine, Al_2O_3, elle-même variable avec l'acidité.

Les nombreuses études publiées dans la littérature ont été consacrées au comportement chimique des cations métalliques dans les mélanges $AlCl_3$-NaCl. D'une manière générale, toutes ont montré qu'il était affecté par la composition du mélange, c'est à dire l'acidité. Le caractère acide des cations métalliques n'est pas uniquement celui que manifeste un accepteur fort ou faible de l'ion chlorure et nous le schématisons par les équilibres suivants :

$$M^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons MCl_2$$

$$M^{2+} + AlOCl_2^- + 2\ Cl^- \rightleftharpoons MO_{(s)} + AlCl_4^-$$

Les équilibres du premier type sont observées lorsque le cation est peu accepteur de l'ion oxyde ou à de faibles concentrations en O(-II), et ont été largement étudiés ; des constantes d'acidité, des potentiels normaux apparents décrivent les résultats obtenus. L'étude électrochimique des degrés d'oxydation du mercure et du cadmium, présentée dans ce mémoire, en est un exemple. D'une manière générale, deux remarques importantes doivent être faites, qui soulignent l'importance qu'il faut attribuer au caractère acide du solvant : d'une part, l'existence d'espèces anioniques telles que MCl_4^{2-} est rarement observée, dans ces mélanges fondus, d'autre part, en milieu acide, le comportement chimique ou électrochimique du cation est indépendant de l'acidité car il existe en solution sous la forme simple M^{2+} (vraisemblablement solvatée par les molécules du solvant $AlCl_4^-$).

La formation d'oxydes métalliques ou éventuellement de composés mixtes comme les oxychlorures, confère, comme le montre le deuxième équilibre, aux cations métalliques des propriétés acides en raison du comportement acide-base de l'ion oxyde lui même. Ces réactions ont été jusqu'à maintenant ignorées : le caractère supposé accepteur fort de Al(III) vis à vis de O(-II) en est la raison principale. Or, nous avons montré que le nickel ou le proton, même à de faibles valeurs de la concentration de O(-II), donnent respectivement l'oxyde de nickel NiO ou l'eau H_2O.

Le problème se pose de prévoir ces réactions. La stabilité d'un oxyde métallique est doublement liée à l'acidité, d'une part, par l'intermédiaire des propriétés acides du cation

qui participe à l'équilibre accepteur donneur de O(-II) et d'autre part, par l'intermédiaire des propriétés acide-base de l'ion oxyde. Les résultats de l'étude expérimentale des propriétés chimiques de O(-II) rendent possible la prévision de l'influence du second facteur. La stabilité de l'oxyde MO dépend des valeurs relatives des potentiels normaux apparents $E'^{\circ}_{M/M(II)}$ et $E'^{\circ}_{M/MO}$. Les variations du premier en fonction de l'acidité sont représentées par une courbe dont la forme dépend du domaine d'existence des différentes espèces MCl_x (avec la charge 2-x) mais qui, en milieu acide, est, en raison de l'existence de l'ion M^{2+}, indépendante de l'acidité. Au contraire, pour le système oxydo-réducteur M/MO, les variations du potentiel $E'^{\circ}_{M/MO}$ sont représentées par une droite, de pente $\frac{8}{3}$ en se limitant au cas des plus grandes valeurs de la concentration de O(-II). Il est donc probable qu'en milieu acide les valeurs de ces potentiels seront telles que

$$E'^{\circ}_{M/M\ (II)} < E'^{\circ}_{M/MO}$$

Cette condition, lorsqu'elle est réalisée, indique que l'oxyde métallique est dissocié en solution. Donc, dans la majorité des cas, l'augmentation de l'acidité se traduit par une diminution de la stabilité des oxydes métalliques. Ces prévisions qualitatives rejoignent celles que nous avions faites en ne considérant que la concentration d'ion oxyde libre et qui montrent que le passage du milieu le plus basique au milieu le plus acide provoque une variation d'environ dix unités de $- \log [O^{2-}]$.

Ces considérations montrent qu'il existe une différence importante entre les milieux basiques et les milieux acides, en ce qui concerne le comportement chimique des cations métalliques et elles éclairent certains aspects de ces mélanges fondus.

Pour l'entectique NaCl-KCl-$AlCl_3$, l'hypothèse avait été émise que les accepteurs forts de l'ion oxyde dans ce sel fondu correspondraient aux accepteurs plus forts que Al(III) dans un chlorure ou un mélange de chlorures alcalins fondus tels que NaCl-KCl ou LiCl-KCl. Il n'est pas possible de transposer cette hypothèse à l'ensemble des mélanges $AlCl_3$-NaCl. Elle reste vraisemblablement valable pour les milieux acides mais conduirait à des résultats erronés pour les mélanges basiques ou faiblement acides : Ces milieux sont en effet caractérisés par une diminution apparente du pouvoir accepteur de O(-II) du solvant. L'activité des ions chlorure, plus faible que dans les chlorures alcalins fondus, modifie le comportement chimique des cations métalliques peu acides. D'un point de vue pratique, il sera nécessaire d'étudier ces réactions de formation de composés avec l'ion O(-II), pour les cations métalliques qui donnent des oxydes stables en milieu chlorure fondu.

Il sera donc possible de développer pour les mélanges $AlCl_3$-NaCl une chimie des oxydes analogue à celle maintenant connue dans les chlorures alcalins ou alcalinoterreux. Elle restera cependant plus complexe en raison de l'intervention des ions chlorure dans les réactions de formation d'oxydes métalliques mais contribuera, sur le plan spéculatif, à l'originalité de ces mélanges fondus.

ANNEXES

I - METHODES ELECTROCHIMIQUES EN REGIME DE DIFFUSION NON STATIONNAIRE.

Nous décrivons ici les caractéristiques principales de deux méthodes, que nous avons mises en oeuvre pour cette étude ; le chronoampérométrie à potentiel constant et la chronopotentiométrie à intensité constante.

I.1 - Chronoampérométrie à potentiel constant.

C'est une méthode électrochimique en régime de diffusion non stationnaire. Lorsque une électrode est amenée d'un potentiel E_1 pour lequel aucune réaction électrochimique n'a lieu à un potentiel E_2 pour lequel on observe la réaction simple $Ox + ne^- \rightleftarrows Red$, le courant résultant est la somme de deux composantes : l'une capacitive, dont on peut rendre la décroissance rapide en modifiant la constante de temps du circuit, et l'autre faradique et liée aux phénomènes de diffusion dans la solution.

I.1.1 - Application de cette méthode au tracé de courbes i = f (E)

Pour la réaction simple $Ox + ne^- \rightleftarrows Red$, la résolution des équations de diffusion plane conduit à l'expression du courant de diffusion, soit

$$i = \frac{n.F.A.D_{Ox}^{1/2}}{\pi^{1/2}.t^{1/2}} \left[\frac{C_{Ox}}{1 + \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2} \rho} \right]$$

où F est le Faraday

A est l'aire de l'électrode

t est le temps

D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients de diffusion des espèces oxydées et réduites

C_{Ox} est la concentration de l'espèce Ox au temps t = 0

ρ est l'expression de la loi de Nernst qui traduit la réversibilité du système

soit $\rho = e^{\frac{nF}{2,3RT}(E_2 - E^\circ)}$

Si nous appelons to le temps au bout duquel est faite la mesure de i, on écrira, en admettant que $D_{Ox} = D_{Red}$

$$i = K \frac{C_{Ox}}{1 + \rho}$$

De plus quand le potentiel E_2 est très supérieur à E°, on considère que ρ est pratiquement nul. On obtient alors l'expression du courant limite de diffusion

$$i_l = K.C_{Ox}$$

on en tire, en combinant ces différentes relations

$$i = \frac{i_l}{1 + \rho}$$

$$\rho = \frac{i_l - i}{i}$$

et finalement

$$E = E^{\circ} + 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_1 - i}{i}$$

On voit que la mesure de i, a un temps t donné, et pour différentes valeurs du potentiel E, permet d'obtenir des courbes i = f (E) qui présentent une allure identique à celles obtenues en régime de diffusion stationnaire.

I.1.2 - Etude électrochimique de l'oxydation du nickel.

L'emploi de cette méthode est avantageux lorsqu'un dépôt, accompagné d'un phénomène de passivation, se déroule à l'électrode. C'est le cas du nickel dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu à 210°C. Le potentiel de l'électrode est amené de la valeur initiale E_1, à la valeur E_2, au moyen d'un générateur de signaux carrés associé à un potentiostat, pendant un temps très court de l'ordre de 50.10^{-3} secondes. On a utilisé un pilote de potentiel du type GSTP de la firme SOLEA.TACUSSEL et un potentiostat PRT 40.1X de la même firme. L'intensité du courant est enregistrée sur un oscilloscope à écran rémanant TEKTRONIX série 640 B. Le potentiel initial de l'électrode est suffisament réducteur pour réduire le dépot de $NiO_{(s)}$ formé aux potentiels oxydants et on peut donc considérer que l'état de surface de l'électrode reste identique. Nous avons vérifié avec une assez bonne précision les lois théoriques énoncées plus haut. La figure b montre que la décroissance de l'intensité suit une loi $i = k\, t^{-1/2}$, excepté au début de l'impulsion de potentiel. Cet

écart s'explique par la composante capacitive du courant non encore négligeable. Nous avons donc pris un temps de mesure de l'intensité de l'ordre de 40 ms. De plus, deux "impulsions" de potentiel sont séparées d'au-moins trente secondes.

I.2 - Chronopotentiométrie.

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique en régime de non stationnaire, dont le principe est de mesurer la variation de potentiel d'une électrode à laquelle on impose un courant constant. Par résolution des équations de diffusion, on calcule les concentrations, en fonction du temps et de la distance à l'électrode, des espèces oxydées et réduites. Lorsque le système est rapide, l'équation de la courbe chronopotentiométrique est donnée par la loi de Nernst :

$$E^{\circ} + 2{,}3\frac{RT}{nF}\log\frac{C_{Ox(o,t)}}{C_{Red(o,t)}}$$

Dans tous les cas, les courbes obtenues présentent une variation brutale du potentiel au bout d'un temps τ, appelé temps de transition. τ ne dépend pas de la rapidité du système électrochimique et est donné par la formule de SAND :

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}\, n.F\, D_{Ox}^{1/2}\, C_{Ox}}{2\, i_o}$$

avec i_o densité du courant $A.cm^{-2}$

D_{Ox} coefficient de diffusion $cm^2.s^{-1}$

n nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique

C_{Ox} concentration de l'espèce, mol.ml^{-1}.

Pour la mesure du temps de transition, nous avons dans tous les cas pris le point d'inflexion des courbes obtenues. Cette technique nous a permis d'étudier différents systèmes électrochimiques et d'en vérifier la réversibilité. Nous avons regroupé dans le tableau suivant les différents types d'équations de courbes chronopotentiométriques utilisées dans ce travail.

Réaction électrochimique	Equation de la courbe chronopotentiométrique	E'°
$Ox + ne^- \rightleftarrows Red$	$E=E'^{\circ}+2,3\frac{RT}{nF}\log\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)$	$E^{\circ}+2,3\frac{RT}{nF}\log\left(\frac{\gamma_o D_R^{1/2}}{\gamma_R D_o^{1/2}}\right)$
$Ox + ne^- \rightleftarrows Red_{(s)}$	$E=E'^{\circ}+2,3\frac{RT}{nF}\log(\tau^{1/2}-t^{1/2})$	$E^{\circ}+2,3\frac{RT}{nF}\log\left(\frac{C_o}{\tau^{1/2}}\right)$
$mOx + ne^- \rightleftarrows pRed$	$E=E'^{\circ}+2,3\frac{RT}{nF}\log\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{\frac{p}{2}}}\right)^m$	$E^{\circ}+2,3\frac{RT}{nF}\log\left(\frac{\gamma_o}{D_o}\right)^m\left(\frac{D_R}{\gamma_R}\right)^p$

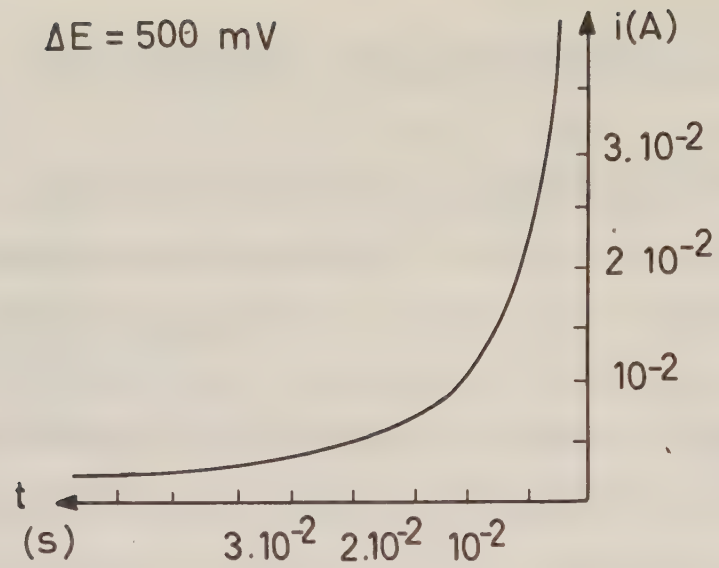

Fig. a) - Décroissance du courant d'oxydation à une électrode de nickel à potentiel contrôlé, en régime de diffusion non stationnaire.

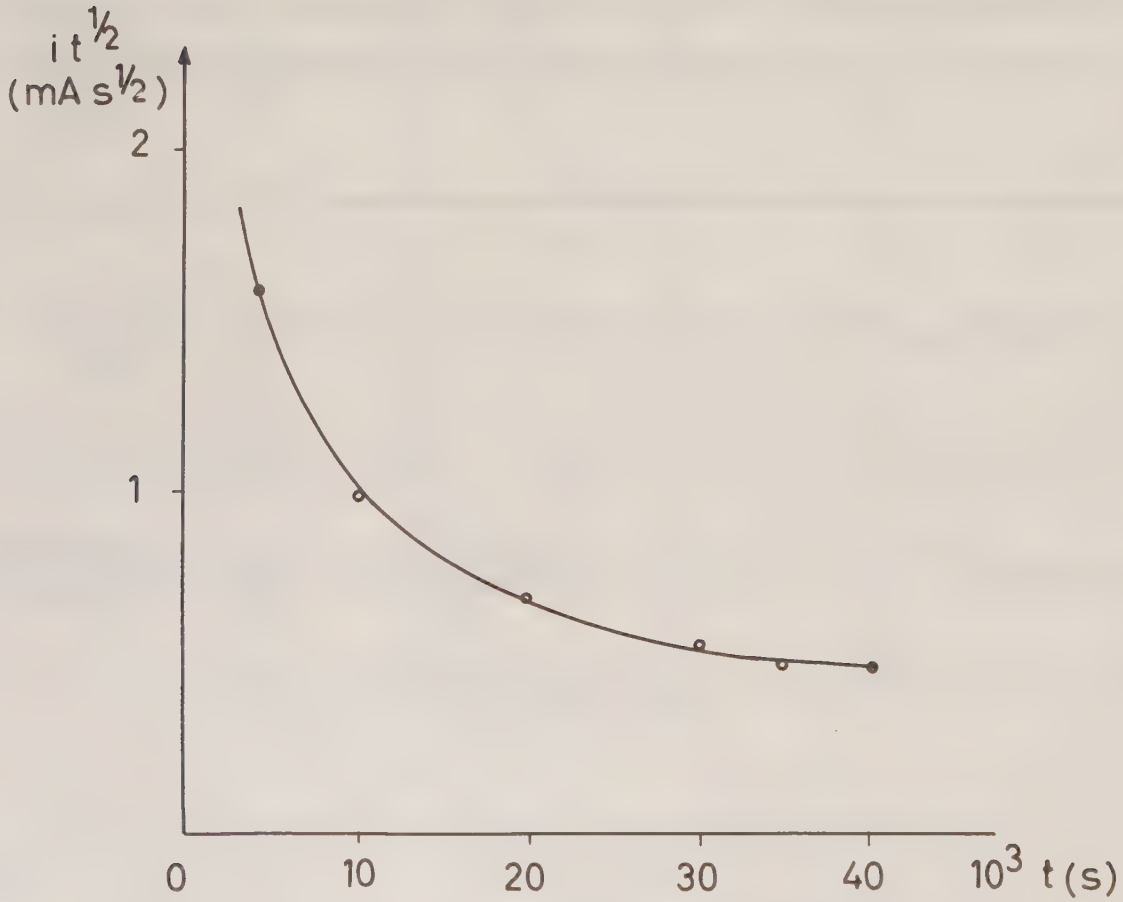

Fig. b) - Vérification de la loi $i_p = f\left(\frac{1}{t^{1/2}}\right)$

II - EVALUATION STATISTIQUE DE LA PRECISION DES RESULTATS.

Habituellement, on détermine par la méthode des moindres carrés, les paramètres d'une droite d'équation $y = ax+b$, c'est à dire la pente et l'ordonnée à l'origine. Le calcul statistique des limites de confiance de a et b suppose certaines conditions réalisées.

$$\sigma^2(x) = 0$$

$$\sigma^2(y) = Cte$$

La première condition indique que la valeur portée en abscisse n'est pas aléatoire.

La seconde condition impose que la variable aléatoire y, appartienne à une distribution donnant une variance constante. Ce sera par exemple la distribution normale.

Lorsque la valeur portée en abscisse est aléatoire, on peut évaluer les paramètres de la droite par la méthode des moindres carrés en minimisant la somme

$$\sum \frac{(y_i - b - ax_i)^2}{\sigma^2(g)}$$

où $\sigma^2(g) = \sigma^2(y) + \sigma^2(x)$

on ne sait pas dans ce cas évaluer les limites de confiance des paramètres a et b.

Nous avons été amenés, pour ce travail, à estimer les paramètres de certaines relations linéaires de la forme $E = A + B\ pCl$. L'acidité, caractérisée par pCl, est dans le cas général mesurée à partir du potentiel de l'électrode indicatrice d'aluminium selon la relation

$$E_{eq} = 2{,}3\ \frac{4RT}{3F}\ (pCl - pCl_o)$$

en supposant que $\sigma^2 E_{eq} \# 0$

on obtient $\sigma^2(pCl) = \sigma^2(pCl_o)$

L'écart type relatif moyen σ pCl est de l'ordre de 5.10^{-3}. Par ailleurs les relations analysées dans cette étude donnent un écart type relatif au point moyen de la droite qui est généralement de l'ordre de 4 à 5 10^{-2}. On voit que le rapport $\frac{\sigma(E)}{\sigma(pCl)}$ est le plus souvent supérieur à 10.

$$\frac{\sigma(E)}{\sigma(pCl)} \geqslant 10$$

On peut admettre dans ce cas que les conditions d'évaluation statistique de la précision des paramètres de la droite sont réalisées.

Nous avons donc estimé les limites de confiance des paramètres de la droite des moindres carrés selon le processus habituel soit :

$$a = a_o \pm t \, \sigma_a$$

$$b = b_o \pm t \, \sigma_b$$

a_o et b_o sont les valeurs calculées des paramètres

t le coefficient de student , lié au nombre de degrés de liberté

σ_a et σ_b les écarts types des estimations a et b des paramètres a_o et b_o.

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Enceinte sèche.

La conservation des produits hygroscopiques, du sel fondu purifié et refroidi, ainsi qu'une partie des manipulations (mélange des deux sels, broyage) ont été réalisées en boite à gants. Nous disposions d'une enceinte composée de deux boites métalliques (hormis la face avant du verre "triplex") reliées entre elles par un sas. L'atmosphère est renouvelée dans cette enceinte par un circuit d'extraction et un circuit d'alimentation en air comprimé dont la deshydratation est assurée par deux sècheurs à billes d'alumine "activée" (GOHIN.POULENC). Chacun de ces appareils est composé de deux colonnes d'alumine qui fonctionnent à tour de rôle pour permettre la régénération toutes les minutes de l'une des colonnes. Le réglage des deux circuits (alimentation, extraction) assure dans l'enceinte une légère surpression (30 mm H_2O) qui limite l'entrée d'air humide par des fuites éventuelles. La teneur en eau est mesurée par un hygromètre dont l'élément actif est une cellule électrolytique P_2O_5.

Le fonctionnement de cet ensemble donne, d'une manière constante, une quantité d'eau très faible qui correspond à un point de rosée de -40°C soient environ 100 v.p.m. (à peu près 500 fois moins que l'atmosphère ambiante).

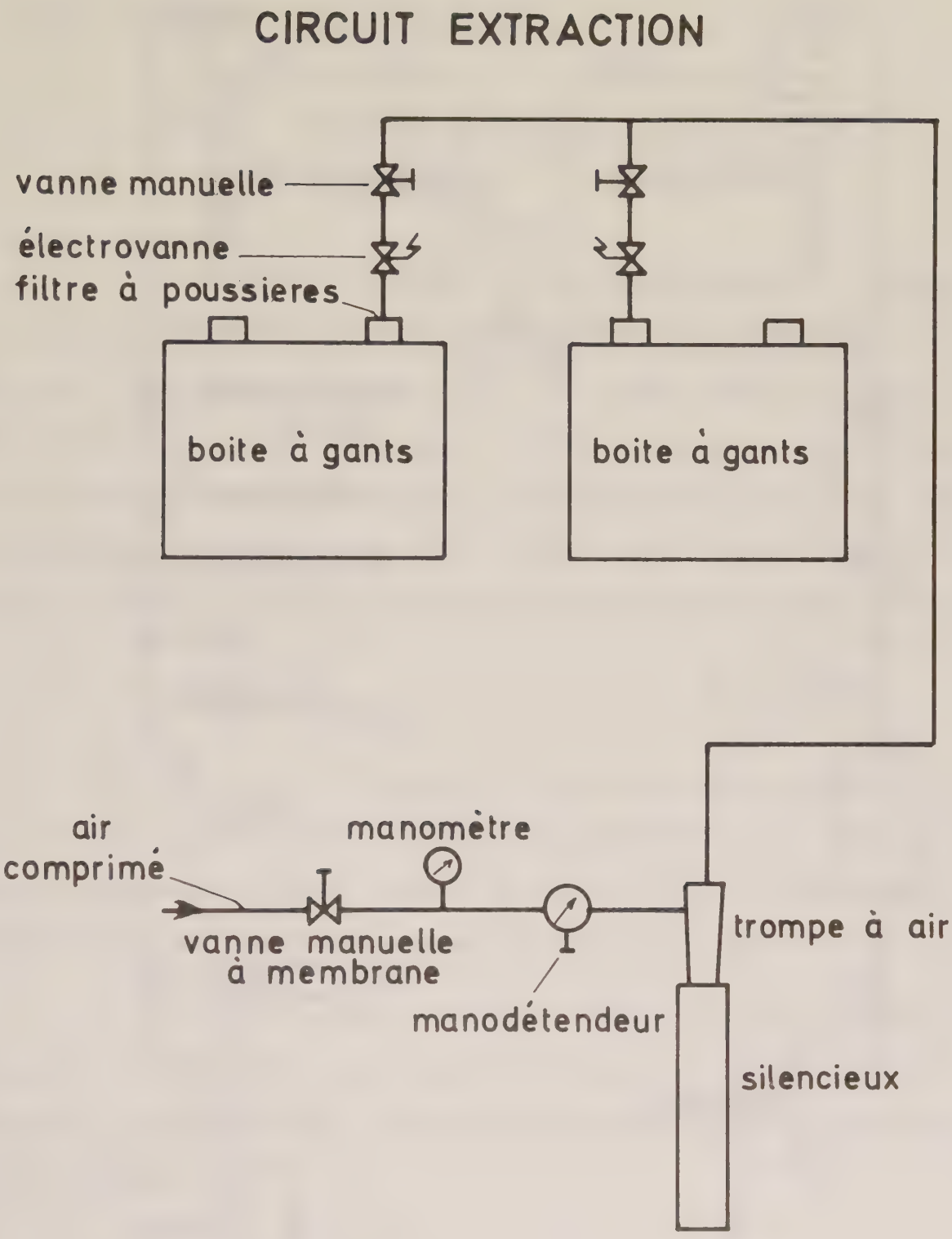

Fig. c .

Circuit d'extraction de l'enceinte "sèche".

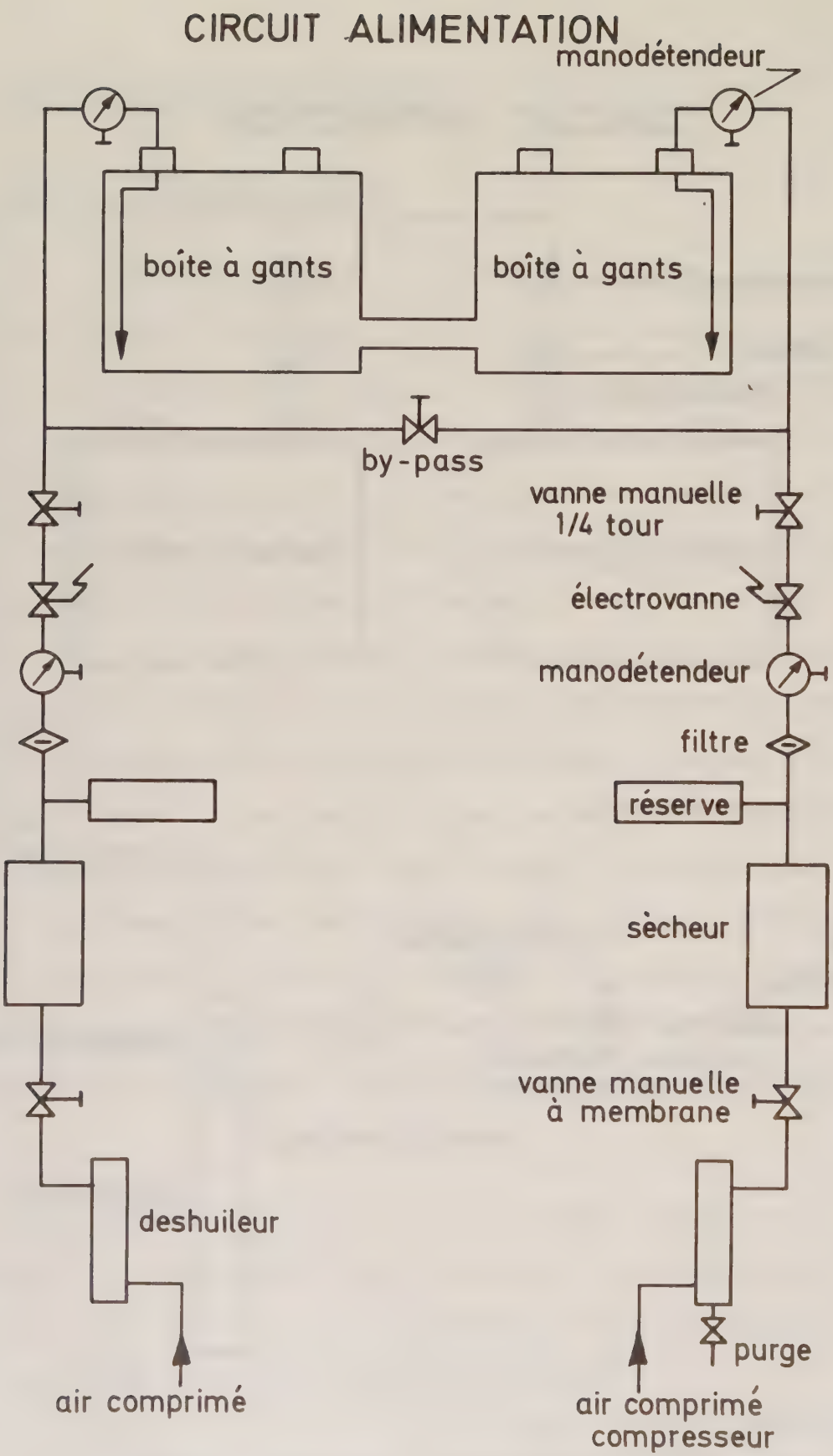

Fig. d .

Circuit d'alimentation de l'enceinte "sèche".

III.2 - Appareillage et produits.

III.2.1 - Cellule de mesures - régulation de température.

La cellule de mesure est en verre Pyrex. La régulation de température est assurée par un fluide caloporteur constitué d'huile de silicone (S.I. 710 RHONE POULENC). L'appareil régulateur est un thermostat LAUDA (type NR S 15/12) qui assure dans la cellule de mesure une température de (210 $\pm$ 1)°C. Le thermostat et la cellule sont reliés par l'intermédiaire de tubes de cuivre, terminés par des raccords souples verre-métal.

III.2.2 - Produits.

Le chlorure d'aluminium que nous avons utilisé de préférence est le produit Fluka. Il se présente sous forme de grains blancs et parfois jaunes. La qualité de ce produit est caractérisé par "anhydre, sublimé et exempt de fer".

Les électrodes ont été dans tous les cas préparées à partir de fils ou de barreaux métalliques de qualité spectrographique JOHNSON-MATTEY. Le barreau de cadmium était constitué par frittage.

BIBLIOGRAPHIE

1. E.M. LEVIN
J. of research of the N.B.S. 1974, 78 A, 505.

2. W. FISHER et A. SIMON
Z. Anorg. allg.chem. 1960, 306.

3. B. TREMILLON et J.P. DUCHANGE
J. electroanal. chem. 1973, 44, 395.

4. G. TORSI et G. MAMANTOV
Inorg. nucl. chem. Letters 1970, 6, 553.

5. E. RYTTER et H.A. OYE
J. inorg. and nucl. chem. 1973, 35, 1185.

6. H.L. JONES et R.A. OSTERYOUNG
J. electroanal. chem. 1974, 49, 281.

7. H.L. JONES et R.A. OSTERYOUNG
J. electroanal. chem. 1972, 38, 476.

8. D.E. BARTAK et R.A. OSTERYOUNG
J. electrochem. Soc. 1975, 122, 600.

9. J. BRAUNSTEIN, G. MAMANTOV et G.P. SMITH
Advances in molten salt chemistry, Plenum 1975.

10. B. TREMILLON
La chimie dans les solvants non aqueux, P.U.F. 1971.

11. E.C. FRANKLIN
the nitrogen system of compounds, Reinold 1935.

12. B. TREMILLON et G. LETISSE
J. electroanal. chem. 1968, 17, 371.

13. M. ARNAC
thèse Paris 1968.

14. B. TREMILLON et J.P. DUCHANGE
J. electroanal. chem. 1973, 44, 389.

15. G. TORSI et G. MAMANTOV
Inorg. chem. 1971, 10, 1900.

16. L.G. BOXALL, H.L. JONES et R.A. OSTERYOUNG
J. electrochem. Soc. 1973, 120, 223.

17. A. FANNIN, L.A. KING et D. SEEGMILLER
J. electrochem. Soc. 1972, 119, 801.

18. B. TREMILLON et G. LETISSE
J. electroanal. chem. 1968, 17, 387.

19. T.C.F. MUNDAY et J.D. CORBETT
Inorg. chem. 1966, 5, 1263.

20. R. POTTS, R. BARNES et J.D. CORBETT
Inorg. chem. 1968, 7, 2258.

21. U. ANDERS et J.A. PLAMBECK
Can. j. chem. 1969, 47, 3055.

22. K.W. FUND et G. MAMANTOV
Inorg. nucl. chem. letters. 1972, 8, 219.

23. B.S. DEL DUCA
J. electrochem. Soc. 1971, 118, 405.

24. V. STOROZHENKO
Soviet. electrochem. 1972, 8, 942.

25. R. MIDORIKAWA
J. electrochem. Soc. Jap. 1957, 25, 13.

26. R.J. GALE et R.A. OSTERYOUNG
J. electrochem. Soc. 1974, 121, 983.

27. T. NOTOYA
Electrochim. Acta 1968, 13, 2194.

28. V. SALNIKOV et V. BUTOROV
Soviet. Electrochem. 1974, 10, 1142.

29. R.A. OSTERYOUNG
Communication personnelle.

30. M. PAUNOVIC
J. electroanal. chem. 1967, 14, 447.

31. G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON
Les réactions électrochimiques, Masson, Paris, 1959.

32. W. REINMUTH
Anal. chem. 1960, 32, 1514.

33. P. DELAHAY et G. MAMANTOV
Anal. chem. 1955, 27, 478.

34. J.E. RANDLES
Trans. Faraday Soc. 1948, 44, 322.

35. M. SHUMAN
Anal. chem. 1969, 39, 142.

36. H. IKEUCHI et C. KROHN
Acta chem. Scand. 1974, A 28, 48.

37. E. DEWING
J. Amer. chem. Soc. 1955, 77, 2639.

38. A. MOROZOV
Zh. Neorg. Khim. 1973, 18, 989.

39. R. HOWIE et D. MACMILLAN
J. inorg. nucl. chem. 1971, 33, 3681.

40. R. MOSS
Ph. D. University of connecticut 1955.

41. JANAFF thermochemical tables
2nd edition. US Department of commerce, N.B.S. 1971.

42. L. BOXALL, H.L. JONES et R.A. OSTERYOUNG
J. electrochem. Soc. 1974, 121, 212.

43. N. BJERRUM, C. BOSTON et G.P. SMITH
Inorg. chem. 1967, 6, 1162.

44. G. TORSI et G. MAMANTOV
J. electroanal. chem. 1971, 30, 193.

45. G. TORSI et G. MAMANTOV
Inorg. nucl. chem. Letters 1970, 6, 843.

46. G. TORSI, K.W.FUNG et G. MAMANTOV
Inorg. chem. 1971, 10, 2285.

47. M. FRANCINI, S. MARTINI et C. MONFRINI
Electrochemie Metal. 1967, 2, 3.

48. Y.K. DELIMARSKI et N.K. TUMANOVA
Soviet. electrochem. 1970, 6, 543.

49. Y.K. DELIMARSKI et L.S. BERENBLYUM
Zh. Fiz. Khim. 1951. 25, 398.

50. Y.K. DELIMARSKI, E.M. SKOBETS et L.S. BERENBLYUM
Zh. Fiz. Khim 1948, 22, 1108.

51. G. CHARLOT et B. TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.
Gauthier Villars. Paris, 1963.

52. R. BERTRAM, D. WIEBE et P. LAMBRECHT
Metall. oberfläche. 1970, 8, 277.

53. G. CRAWFORD et J. TOMLINSON
Trans. Faraday. Soc. 1966, 62, 3046.

54. D. HAMES et J.A. PLAMBECK
Can. J. chem. 1968, 46, 1727.

55. L. MARTINOT, T. GERARD et G. DUYCKAERTS
Inorg. nucl. chem. Letters. 1973, 9, 657.

56. R. MARASSI, G. MAMANTOV et J.Q. CHAMBERS
Inorg. nucl. chem. Letters 1975, 11, 245.
J. electroanal. chem. 1976, 69, 345.

57. K.W. FUND et G. MAMANTOV
J. electroanal. chem. 1972, 35, 27.

58. R. LITTLEWOOD
J. electrochem. Soc. 1962, 109, 525.

59. M. INGRAM et G. JANZ
Electrochim. Acta. 1965, 10, 783.

60. A. RAHMEL
Electrochim Acta, 1968, 13, 495.

61. A. ELUARD et B. TREMILLON
J. electroanal. Chem. 1968, 18, 277.

62. R. MOLINA
thèse, Paris, 1961.

63. G. DELARUE
thèse, Paris, 1960.

64. B. TREMILLON et R.G. DOISNEAU
J. chim. Phy. 1974, 1379.

65. M. LAPIDUS et B. TREMILLON
J. electroanal. chem. 1967, 15, 371.

66. H.A. LAITINEN et B. BHATIA
J. electrochem. Soc. 1960, 107, 705.

67. G. LANDRESSE et G. DUYCKAERTS
Anal. Chim. Acta. 1975, 75, 242.

68. B. TREMILLON et G. PICARD
Anal. Chim. Acta. 1976, 82, 273.

69. R. COMBES, J. VEDEL et B. TREMILLON
J. electroanal. chem. 1970, 27, 174.

70. R. COMBES, J. VEDEL et B. TREMILLON
Electrochim. Acta 1975, 20, 191.

71. H. LUX
Z. electrochem. 1939, 45, 303.

H. FLOOD et T. FÖRLAND
Acta. Chem. Scand. 1947, 1, 592.

72. K.W. FUNG et D.A. AIKENS
Inorg. nucl. chem. Letters. 1975, 11, 669.

73. A.M. SHAMS EL DIN et A.A. GERGES
Electrochim. Acta 1970, 15, 445.

74. T. NOTOYA, T. ISHIKAWA et R. MIDORIKAWA
Hokkaido Dagaku, 1970, 55, 63.

75. P. SOUCHAY
Thermodynamique chimique. Masson, Paris, 1961.

76. O. KUBACHEWSKI et E. EVANS
La thermochimie en métallurgie. Gauthier Villars
Paris 1964.

77. International critical tables.
Vapor pressure Lowering, Mc Graw Hill Book Company New York.

78. M. LEROY
thèse Paris 1963.

79.
U.S. Patent. 3, 725, 222.

80. P. ROLLAND et G. MAMANTOV
J. electrochem. Soc. (à paraître).

81. A. FANNIN, F. KIBLER, L. KING et D. SEEGMILLER
J. chem. and engineering data 1974, 19, 266.

82. G. TING, K.W. FUNG et G. MAMANTOV
J. electrochem. Soc. 1976, 123, 624.

83. B. GILBERT, G. MAMANTOV et K.W. FUNG
Inorg. chem. 1975, 14, 1802.

Manuscrit reçu le 11 mai 1977